

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

Jacques CHARLES

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude de la polycondensation
de quelques amino-acides**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 Mars 1964, devant la Commission d'Examen

MM. J. COLONGE

Président

J. DREUX

G. DESCOTES ...

A. GUYOT.....

} Membres du Jury

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gaillardon, 42

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0025

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

Jacques CHARLES

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude de la polycondensation
de quelques amino-acides**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 Mars 1964, devant la Commission d'Examen

MM. J. COLONGE Président

J. DREUX

G. DESCOTES ...

A. GUYOT.....

}
}
}

Membres du Jury

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gallieuton, 42

1964

Doyens Honoraires.

MM.LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires.

MM.LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen .

M. BRACONNIER.

Assesseur.

MM.MESNARD, BOIDIN.

Professeurs.

MM.LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale.

Professeurs (suite).

MM.	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire.

MM.	GAUME	Physique
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale.

Maîtres de Conférences .

Mle	MAITROT	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	MARTEL	Mécanique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mle	GAUTHERON	Chimie Biologique
MM.	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie Organique
	PICARD Philippe	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS Louis	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT Roger	Physique M. P. C.

Maître de Conférence adjoint.

M.	PIERRON	Chimie.
----	---------	---------

Conseiller Administratif .

M.	BURNET	<u>Secrétaire Principal honoraire.</u>
M.	ROUX.	

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE
DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

Hommage de profonde admiration et respectueuse gratitude.

A MONSIEUR G. DESCOTES
MAITRE DE CONFERENCES
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON
CHEF DE LABORATOIRE
A L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON.

En témoignage de ma bien vive reconnaissance.

A MES PARENTS.

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

Le présent travail a été effectué de 1960 à 1964 au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de LYON.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il nous a sans cesse conseillé.

Nous remercions également Monsieur G. DESCOTES, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon, pour la sollicitude avec laquelle il a constamment guidé nos recherches.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à Monsieur le Professeur J. DREUX ainsi qu'à Monsieur A. GUYOT pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury.

Nos remerciements vont aussi à la Société RHODIACETA et tout particulièrement à son Directeur des Services de Documentation, Monsieur A MOREL et à son Directeur des Services de Recherches NYLON-TERGAL, Monsieur J. CHAMBION, pour leurs conseils précieux et pour l'aide matérielle grâce à laquelle ce travail a pu être entrepris et conduit à sa fin.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON, et tout particulièrement à Messieurs A. GUYOT et M. PERRIN dont l'enseignement et les conseils nous ont été précieux.

Nous tenons à remercier le personnel du Laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Faculté des Sciences de Lyon et particulièrement Monsieur R. SEMET pour sa collaboration amicale autant que dévouée.

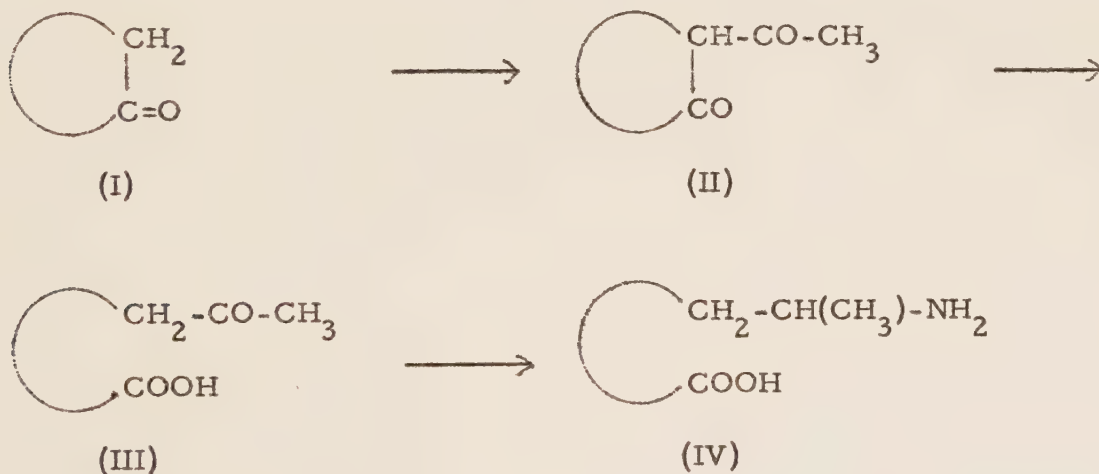
Nos remerciements vont aussi à Madame R. RANC pour son aide au cours de la rédaction de ce travail.

Puissent enfin tous nos camarades de Laboratoire trouver ici le témoignage de notre amicale sympathie, non seulement pour le climat de travail agréable que tous ont su créer, mais aussi pour la collaboration irremplaçable dont ils nous ont fait bénéficier.

INTRODUCTION.

Le but de notre travail a été la préparation d'amino-acides substitués en séries aliphatique et cyclanique, l'étude de leur réaction de polycondensation en masse ainsi que celle des polyamides préparés.

Pour obtenir ces amino-acides, nous sommes partis de diverses cyclanones (I) qui ont été acétylées en α du groupement carbonyle (II). Les β -dicétones obtenues ont été scindées sous l'action de réactifs alcalins en acides cétoniques (III) que l'on a ensuite réduits à l'état d'acides aminés (IV) :



C'est l'objet de notre première partie.

Dans une seconde partie, nous avons étudié la réaction de polycondensation de ces monomères, principalement sous son aspect cinétique.

La méthode utilisée, basée sur un dosage continu de l'eau formée au cours de la polyamidification nous a fourni des renseignements sur la première phase de cette réaction où se forment des oligomères statistiques.

Dans une troisième partie, nous avons enfin examiné quelques propriétés de l'un des polyamides obtenus.

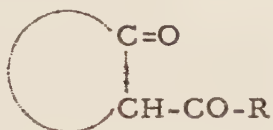
PREMIERE PARTIE.

PREPARATION D'ACIDES AMINES
ALIPHATIQUES
OU CYCLANIQUES .

CHAPITRE I

PREPARATION DE β -DICETONES CYCLIQUES .

Nous avons préparé des composés du type :



en utilisant la méthode d'acylation des cétones par les anhydrides d'acides en présence de trifluorure de bore.

Les cétones cycliques employées ont été :

- la cyclohexanone,
- la méthyl-4 cyclohexanone,
- la cycloheptanone,
- la cyclooctanone,
- la tétralone-1,
- le camphre.

Nous avons mis en oeuvre avec succès, dans tous les cas, l'anhydride acétique et tenté des réactions analogues avec les anhydrides :

- trifluoracétique,
- mixte acéto-formique,
- succinique,
- glutarique,
- ortho-phtalique,
- maléique.

Nous avons, en outre, préparé l'acétyl-2 d. camphre à partir du bromo-2 d-camphre par l'intermédiaire du composé organomagnésien correspondant.

BIBLIOGRAPHIE.

L'acylation des cétones par les anhydrides d'acides en présence de trifluorure de bore a déjà été étudiée sur un nombre important de cas.

En série cyclanique, MEERWEIN et VOSSEN (1) ont acétylé la cyclohexanone et la tétralone-1.

ADAMS et HAUSER (2) ont acylé la cyclohexanone avec les anhydrides acétique, propionique et n-butyrique.

MANYICK et ses collaborateurs (3) préparent l'acétyl-2 cyclohexanone avec un rendement de 86 %.

ADAMS et HAUSER (2) ont tenté en vain de condenser sur l'acétophénone les anhydrides succinique et orthophtalique.

HAUSER et ADAMS (4) ont acétylé la méthyl-2 cyclohexanone pour moitié en acétyl-2 et en acétyl-6 méthyl-2 cyclohexanone.

Quelques β -dicétones telles que l'acétyl-2 cyclohexanone (5) (6) et l'acétyl-2 d-camphre (7) ont été obtenues par condensation d'esters sur les cyclanones en présence de catalyseurs alcalins. La même méthode a permis de condenser sur la cyclohexanone les diesters succinique et glutarique (8) et sur le camphre le phtalate de diéthyle (9).

LAMANT, RIOBE, et BUSSIERE (10) ont préparé une série d'acyl-2 cyclohexanones par addition d'un magnésien sur la cyano-2 cyclohexanone.

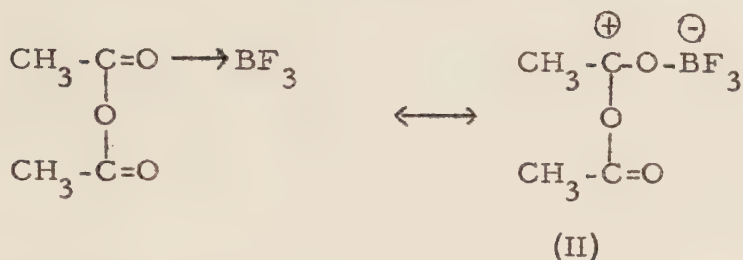
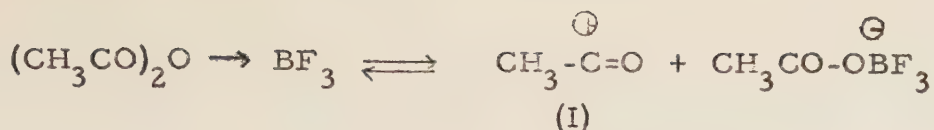
BRÜHL (18) acétyle le camphre par l'intermédiaire du magnésien du bromo-2 d-camphre, les dérivés sodé ou zincique ne donnant que de faibles rendements.

PARTIE THEORIQUE

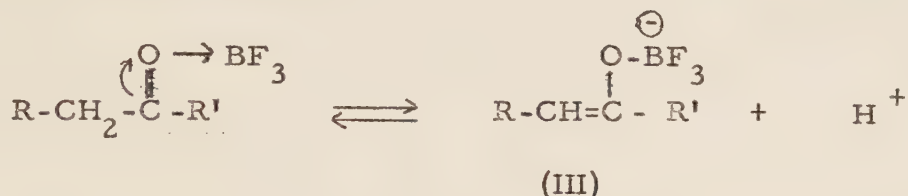
L'acylation des cétones catalysée par le trifluorure de bore fait intervenir la formation de complexes trifluoroborés de la cétone et de l'anhydride (3).

L'existence de tels complexes est en partie prouvée par la nécessité d'opérer avec des quantités équimoléculaires de trifluorure de bore et de mélange cétone-anhydride.

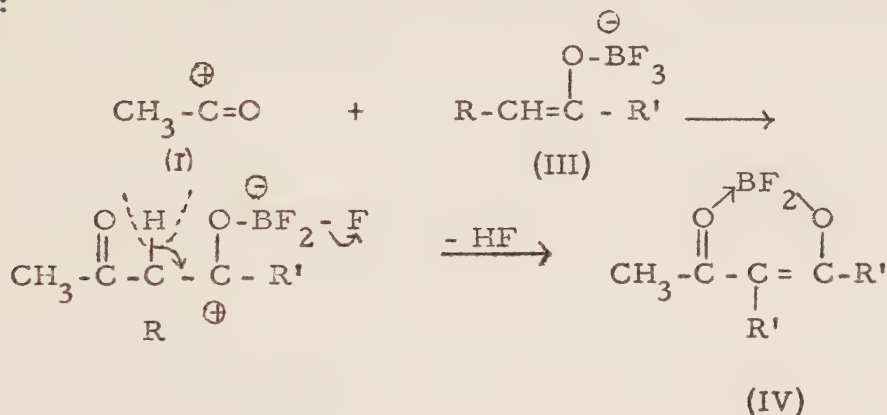
Dans le cas de l'anhydride acétique, par exemple, il peut apparaître deux formes de complexe ionisé :



La cétone, d'autre part, se transforme vraisemblablement en un complexe de forme énolique :

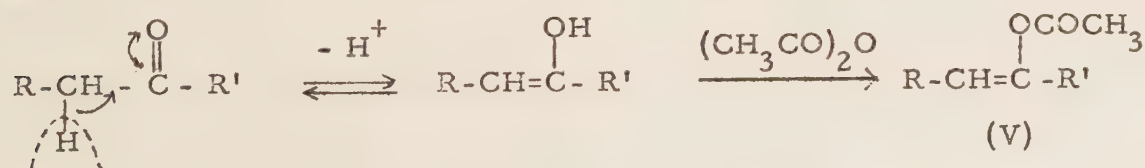


Les deux complexes (I) et (III) se condensent alors suivant le schéma :

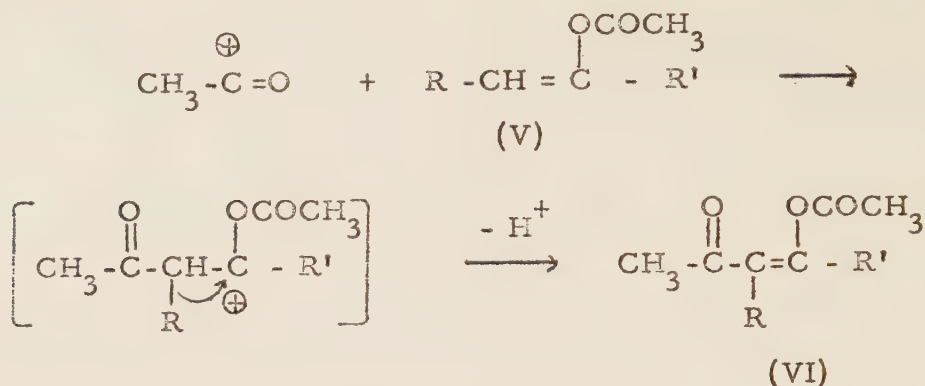


Ce type de complexe difluoroboré (IV) de la β -dicétone sous forme énolique a pu être isolé dans certains cas (11).

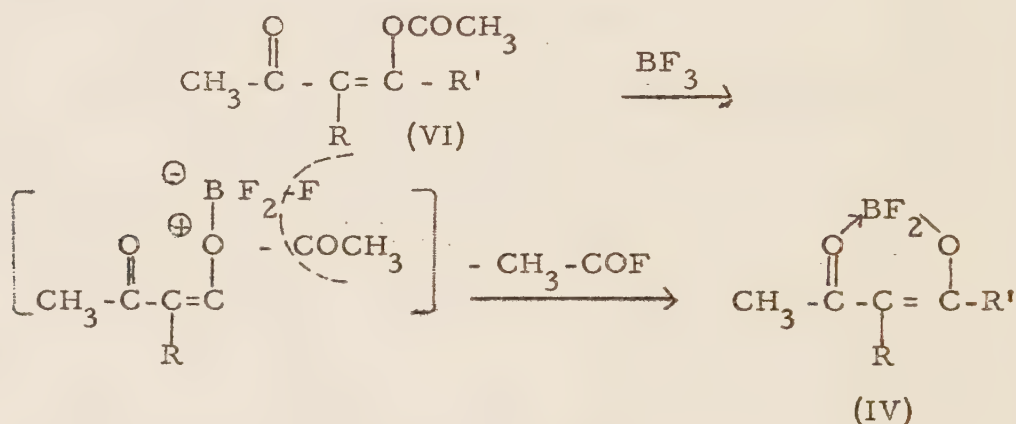
Une réaction parallèle peut se produire par énolisation de la cétone (catalysée par les ions H^+), suivie de l'acétylation de cette forme énolique :



Cet acétate énolique (V) est à nouveau acétylé :



L'ester énolique (VI) de la β -dicétone est alors complexé par le trifluorure de bore puis, par départ de fluorure d'acétyle, on aboutit au même complexe difluoroboré (IV) que ci-dessus.

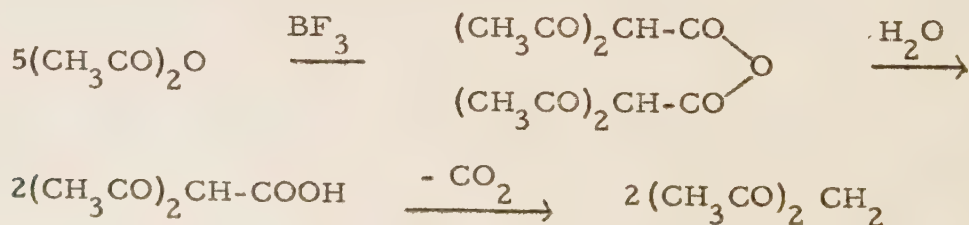


FROSTICK et ses collaborateurs (11) ont pu caractériser le départ de fluorure d'acétyle.

Deux types principaux de réactions secondaires peuvent intervenir et même, dans certains cas, supplanter totalement les réactions précédentes :

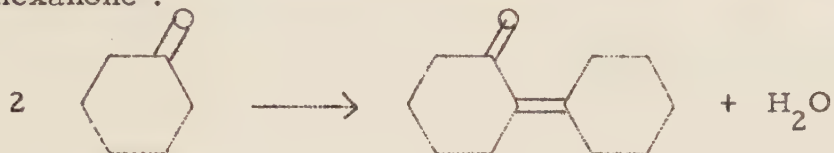
- a) auto-condensation de l'anhydride
- b) auto-condensation de la cétone.

a) Ainsi, avec l'anhydride acétique, on aboutit à l'acétylacétone que l'on a pu isoler dans de nombreux cas :



b) Les cétones peuvent se condenser sur elles-mêmes pour donner des cétones α -éthyléniques et éventuellement des produits de condensations ultérieures.

Par exemple, avec la cyclohexanone, on obtient la cyclohexylidène-2 cyclohexanone :



Ces réactions sont responsables de l'apparition fréquente de produits très condensés en carbone.

Dans le cas de la désoxybenzoïne, c'est même la seule réaction observée (1).

PARTIE EXPERIMENTALE.

Suivant la forme physique sous laquelle nous avons disposé de trifluorure de bore, nous avons retenu deux modes opératoires généraux :

- a) Trifluorure de bore gazeux livré en tubes sous pression
- b) Trifluorure de bore sous forme de complexe dans l'acide acétique (teneur 36 % de BF_3).

MODE OPERATOIRE GENERAL A

On opère dans un ballon tricol de 0,500 l, muni d'une agitation centrale énergique, d'une arrivée de trifluorure de bore plongeante, d'une sortie de gaz et d'un thermomètre.

Dans ce ballon, on place le mélange de réactifs : l'anhydride étant en large excès par rapport à la cétone. On refroidit extérieurement par un bain d'acétone et de carboglace ou de glace et sel.

On place à l'arrivée et à la sortie du trifluorure de bore, un compte-bulles à mercure et un flacon de sûreté.

L'appareil doit être placé sous une hotte possédant une bonne ventilation.

On envoie le trifluorure de bore aussi rapidement que possible en maintenant la température en dessous de 0°C jusqu'à saturation puis on laisse revenir lentement à température ambiante sous un faible courant de trifluorure de bore.

On constate l'absorption d'environ 1 mole de trifluorure de bore par mole de réactifs, en pesant le ballon au début et à la fin de la réaction.

On verse ensuite la masse réactionnelle (liquide très épais brun-rouge à fluorescence verte) dans une solution d'acétate alcalin contenant 2 moles d'acétate par mole d'anhydride engagée. On fait bouillir pendant 2 heures à reflux, puis on décante, extrait à l'éther, chasse et distille sous vide.

On peut aussi, après hydrolyse, entraîner à la vapeur d'eau jusqu'à ce que le distillat ne colore plus le chlorure ferrique (réaction caractéristique des β -dicétones).

MODE OPERATOIRE GENERAL B

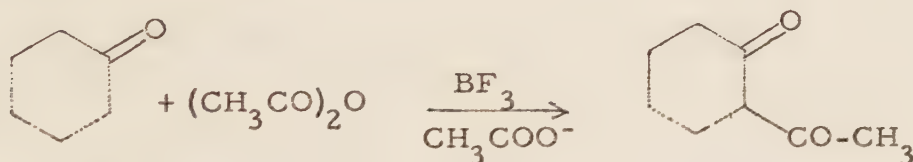
On opère dans un ballon tricol de 0,500 l, muni d'une agitation centrale, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une boule à brome.

Dans le ballon, on place le complexe acétique à raison de 1 mole de trifluorure de bore par mole de réactifs.

On refroidit énergiquement à l'extérieur et on verse rapidement par la boule à brome le mélange anhydride-cétone dans les mêmes proportions que ci-dessus (2 moles/mole).

On agite encore durant 2 heures à température ordinaire, puis on hydrolyse comme en A.

1° - Acétyl-2 cyclohexanone



-Mode opératoire A

<u>Réactifs</u> - Cyclohexanone	: 98 g (1 mole)
Anhydride acétique	: 204 g (2 moles)
Trifluorure de bore	: 200 g (3 moles)
Acétate de sodium	: 328 g (4 moles)

On obtient à la distillation, à 110° sous 18 mm de mercure, 102 g d'acétyl-2 cyclohexanone ; Rdt = 73 %.

Liquide incolore huileux, $\text{Eb}_{18} = 110^\circ$; $n_D^{25} = 1,5138$;
constantes en accord avec celles données par la littérature (1) :
 $\text{Eb}_{18} = 111^\circ$; $n_D^{25} = 1,5138$.

- Mode opératoire B

<u>Réactifs</u> - Cyclohexanone	: 24,5 g (0,25 mole)
Anhydride acétique	: 51 g (0,5 mole)
Trifluorure de bore (complexe acétique)	: 140 cm ³ (0,75 mole)
Acétate de sodium	: 82 g (1 mole)

On obtient à la distillation, à 110° sous 18 mm de mercure, 21 g d'acétyl-2 cyclohexanone ; Rdt = 60 %.

2° - Méthyl-1 acétyl-3 cyclohexanone-4

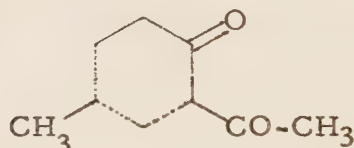


Nous sommes partis de méthyl-1 cyclohexanone-4, préparée avec un rendement de 85 % par la méthode de PEZOLD et SCHRINER (oxydation chromique du méthyl-1 cyclohexanol-4) (19).

<u>Réactifs</u> - Méthyl-1 cyclohexanone-4	: 112 g (1 mole)
Anhydride acétique	: 204 g (2 moles)
Trifluorure de bore	: 200 g (3 moles)
Acétate de sodium	: 328 g (4 moles)

Avec le mode opératoire A, nous avons obtenu à la distillation, à 113° sous 16 mm de mercure, 108 g de β -dicétone ; Rdt = 70 %.

Méthyl-1 acétyl-3 cyclohexanone-4 $C_9H_{14}O_2$

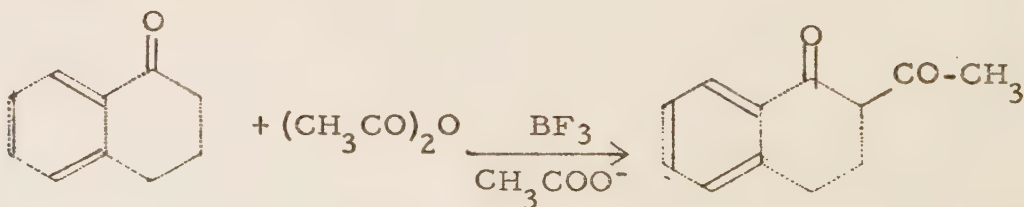


Liquide incolore visqueux, $Eb_{16} = 113^\circ$; $n_D^{25} = 1,4975$.

Analyse $C_9H_{14}O_2$: Calc. % : C 70,10 H 9,15
Tr. : 70,20 9,00.

Produit déjà signalé par SEN et BOSE (34) qui donnent seulement $Eb_{22} = 115-120^\circ$.

3° - Acétyl-2 tétralone-1



<u>Réactifs</u> - Tétralone-1	: 32,5 g (0,25 mole)
Anhydride acétique	: 102 g (1 mole)
Trifluorure de bore	: 85 g (1,25 mole)
Acétate de sodium	: 164 g (2 moles)

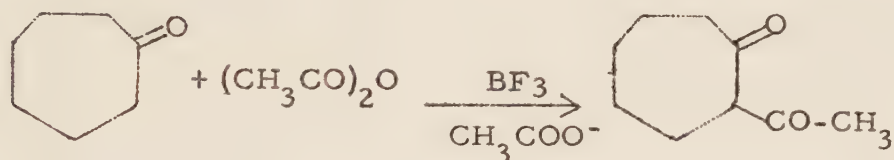
On emploie le mode opératoire A en refroidissant par un bain de glace + sel et en entraînant à la vapeur d'eau après hydrolyse.

On obtient, à la distillation entre 136 et 137° sous 1,5 mm de mercure, 34 g d'acétyl-2 tétralone-1 qui cristallise immédiatement ; Rdt = 72 %. $Eb_{1,5} = 136-137^\circ$.

Cristaux blancs, F = 55° (eau-alcool 30/70)

MEERWEIN et VOSSEN (1) donnent : $Eb_{12} = 173-175^\circ$; F = 55-56°.

4° - Acétyl-2 cycloheptanone

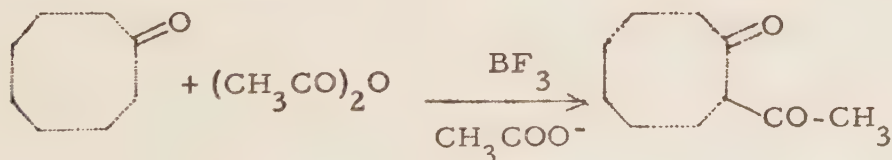


<u>Réactifs</u> - Cycloheptanone	: 56 g (0,5 mole)
Anhydride acétique	: 102 g (1 mole)
Trifluorure de bore	: 102 g (1,5 mole)
Acétate de sodium	: 164 g (2 moles)

Avec le mode opératoire A, nous avons obtenu 62 g d'acétyl-2 cycloheptanone distillant à 120-121° sous 18 mm de mercure ; Rdt = 80 %.

Liquide jaune clair, très visqueux, cristallisant lentement , $Eb_{12} = 108^\circ$; $n_D^{25} = 1,5040$ (en surfusion) ; F = 37° (facilement en surfusion) . En accord avec TREIBS et NEUPERT (35) qui donnent : $Eb_{12} = 108-110^\circ$; F = 36-37°.

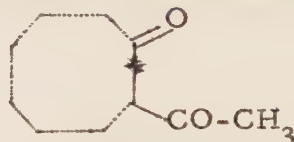
5° - Acétyl-2 cyclo-octanone



<u>Réactifs</u> - Cyclooctanone	: 64 g (0,5 mole)
Anhydride acétique	: 102 g (1 mole)
Trifluorure de bore	: 102 g (1,5 mole)
Acétate de sodium	: 164 g (2 moles)

Avec le mode opératoire A, nous avons obtenu, distillant à 129-130° sous 18 mm de mercure, 69 g d'acétyl-2 cyclooctanone ; Rdt = 81 %.

Acétyl-2 cyclooctanone $C_{10}H_{16}O_2$.



Liquide visqueux jaunâtre, $E_{b_{18}} = 129-130^\circ$; $n_D^{25} = 1,5109$.

Analyse $C_{10}H_{16}O_2$: Calc. % : C 71,39 H 9,59
Tr. : 71,11 9,35.

6° - Acétyl-2 d-camphre

a) Bromo-2 d-camphre



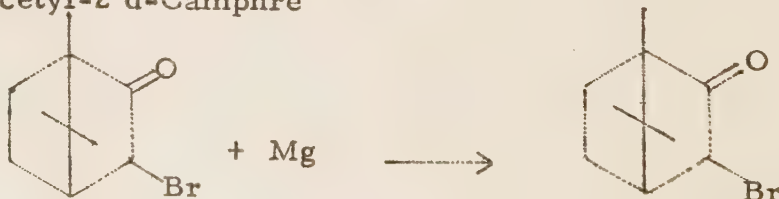
<u>Réactifs</u> - d-Camphre naturel	: 152 g (1 mole)
Brome pur	: 160 g (1 mole = 50 cm ³)
Acide acétique (solvant)	: 150 cm ³

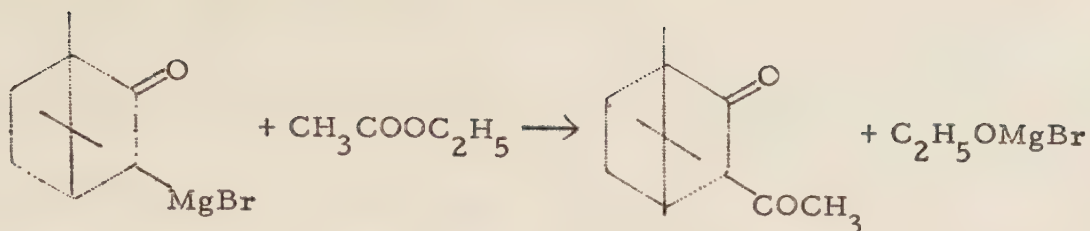
On additionne le brome dans une solution acétique de camphre, maintenue à 100°. La décoloration est instantanée.

Après addition de tout le brome et refroidissement, on verse sur 500 g de glace et on neutralise par du carbonate de sodium ; des grumeaux de bromo-2 camphre viennent surnager. Après extraction à l'éther et distillation, on obtient 173 g de produit blanc jaunâtre cristallisable ; Rdt = 75 %.

.. Bromo-2 d-camphre : $E_{b_{16}} = 133-135^\circ$; F = 76° ; en accord avec BRUHL (18) , F = 76°.

b) Acétyl-2 d-Camphre





<u>Réactifs</u> - Bromo-2 d-Camphre	: 173 g (0,75 mole)
Acétate d'éthyle	: 66 g (0,75 mole)
Magnésium en copeaux	: 18 g (0,75 at.g.)
Ether ordinaire	: 215 cm ³

Dans un ballon de 500 cm³, on place le magnésium juste recouvert par 15 cm³ d'éther.

On amorce la réaction par 1 cm³ de bromure d'éthyle en chauffant légèrement. Lorsque la réaction a démarré, on coule le mélange de réactifs goutte à goutte, la réaction reste vive. On maintient pendant 24 h un chauffage à reflux, on verse ensuite sur 400 g de glace et 80 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, puis on extrait avec 5 fois 100 cm³ d'éther et on lave les couches étherées réunies avec successivement 2 fois 100 cm³ de carbonate de sodium 10 % et 4 fois 100 cm³ de soude 10 %.

Ces eaux de lavage, réunies, sont acidifiées à froid par l'acide chlorhydrique 10 N.

L'acétyl-2 camphre se rassemble alors à la surface sous forme d'une huile rouge (couleur due aux ions Fe⁺⁺⁺ qui donnent des complexes avec les β-dicétones).

On décante cette huile, extrait les eaux-mères à l'éther, sèche et chasse l'éther sous pression ordinaire.

A la distillation, on obtient entre 122 et 124° sous 16 mm de mercure, 25 g d'acétyl-2 d-camphre ; Rdt = 17 %.

Liquide jaunâtre, très visqueux ; Eb₁₁ = 118° ; n_D²⁰ = 1,4940 ;
 $\left[\alpha \right]_D^{20} = +130^\circ$; d₄²⁰ = 1,032 .

Constantes en accord avec celles que donne J.W. BRÜHL (18).

7° - Essais de condensation avec les anhydrides de diacides

Nous avons tenté ces condensations avec la cyclohexanone en présence de trifluorure de bore à diverses températures (de -40° à +80°). Les anhydrides utilisés étaient ceux des acides : succinique, glutarique, ortho-phtalique et maléique.

Dans aucun cas, nous n'avons pu isoler de produit soluble dans les lessives alcalines.

8° - Essais de condensation avec d'autres anhydrides

Avec l'anhydride mixte acétoformique, résultant de l'équilibre acide formique - anhydride acétique (36) :



nous avons obtenu un rendement de 10 % en acétyl-2 cyclohexanone (mode opératoire A), mais pas de formyl-2 cyclohexanone ou sa forme tautomère : hydroxyméthylène-2 cyclohexanone :



Avec l'anhydride trifluoracétique, nous n'avons pas eu de réaction et par conséquent nous avons récupéré la cyclohexanone et de l'acide trifluoracétique.

L'acétylation directe du camphre (mode opératoire A) n'a donné que des traces d'acétyl-2 camphre.

L'ensemble des résultats obtenus est consigné dans le Tableau I, page suivante.

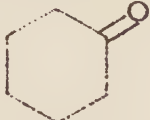
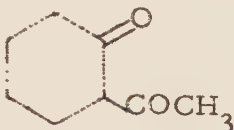
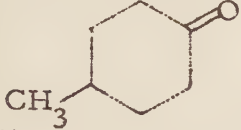
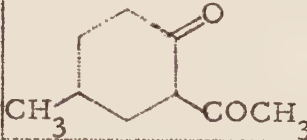
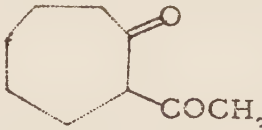
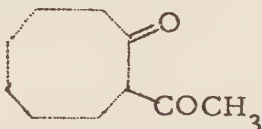
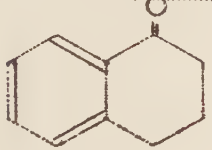
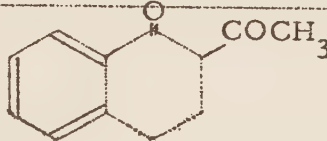
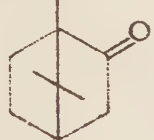
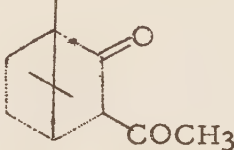
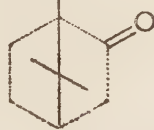
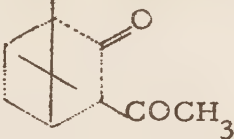
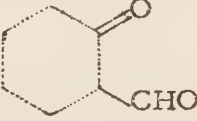
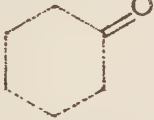
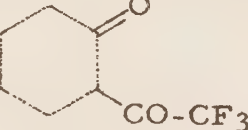
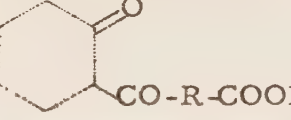
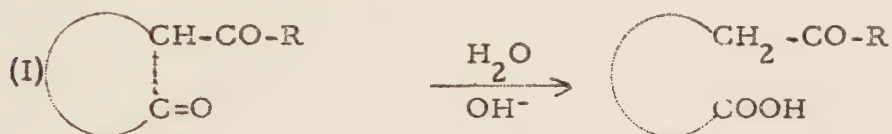
Cyclanone	Anhydride	Produit	M. O.	Rdt
	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		A B	73 % 60 %
	"		A	70 %
	"		A	80 %
	"		A	81 %
	"		A	72 %
	"		A	tra- ces
			(18)	13 %
	HCO-O-COCH_3		A B	0 % 0 %
	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$		A	0 %
	Anhydrides de diacides		A B	0 % 0 %

TABLEAU (I)

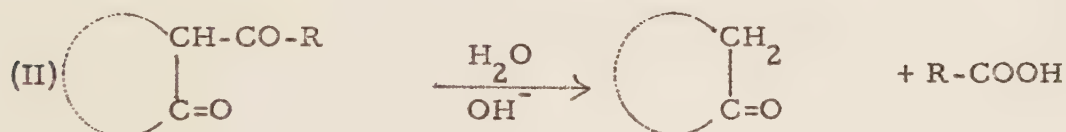
CHAPITRE II.

SCISSION ALCALINE DES β -DICETONES CYCLANQUES ET PASSAGE AUX AMINO-ACIDES.

Les β -dicétones obtenues au premier chapitre seront soumises ici à l'action des agents alcalins dans le dessein de préparer des acides cétoniques suivant le schéma réactionnel général (I) :

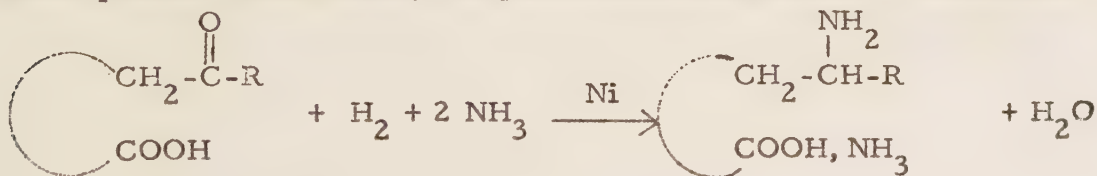


Toutefois, la réaction concurrente de séparation du groupement acyle nous a, dans certains cas, ramenés à la cyclanone de départ suivant le schéma (II)



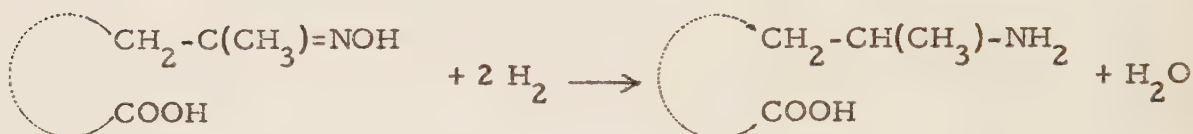
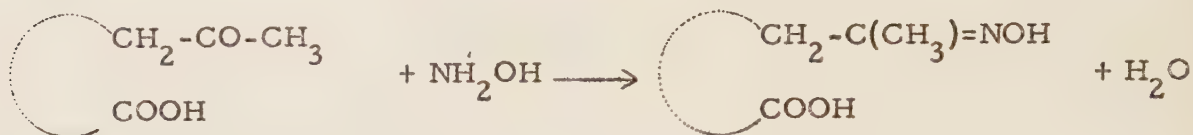
Pour passer des acides cétoniques aux acides aminés, nous avons utilisé deux méthodes :

- Hydrogénation directe, en présence d'ammoniac, de l'acide cétonique sur nickel Raney, à pression et température variables :



- Réduction d'un dérivé azoté de l'acide cétonique.

On prépare un dérivé azoté, par exemple l'oxime, de l'acide cétonique et par hydrogénation catalytique, à pression et température variables, on passe à l'acide aminé :



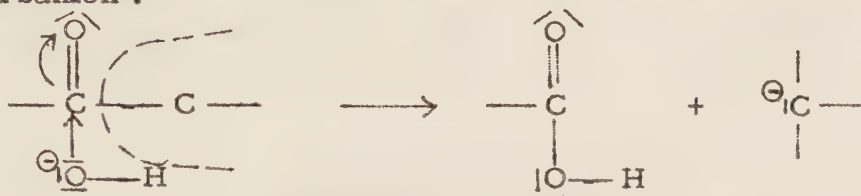
Dans ce cas, on obtient directement l'acide aminé tandis que dans le premier, on aboutit à un sel d'ammonium du même acide.

PARTIE THEORIQUE - BIBLIOGRAPHIE.

A) Scission alcaline

Divers composés carbonylés se scindent en milieu alcalin avec libération d'un dérivé carboxylique et d'un reste hydrocarboné.

Cette dissociation intervient par substitution nucléophile principalement lorsqu'une fonction activante en β du carbonyle favorise le départ du carbanion :



Cette réaction intervient donc principalement chez les β -dicétones et les acides β -cétoniques.

Les β -dicétones sont donc scindées par les bases fortes, l'attaque portant sur les formes cétoniques et non sur les formes éno-liqués ou sur la forme ionique (13) (14) (15) :



Dans le cas des β -dicétones asymétriques, deux modes de scission sont possibles :

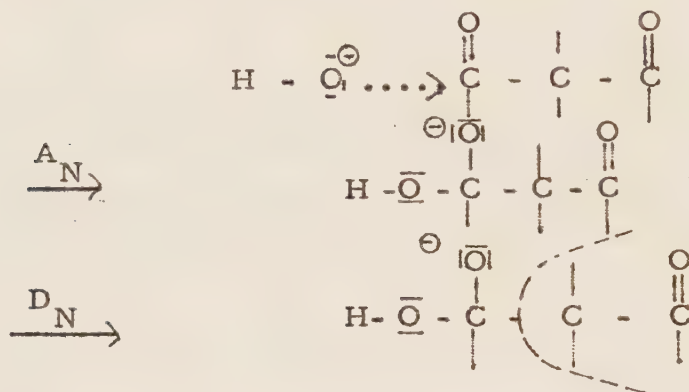
- soit l'ouverture du cycle conduisant à un acide cétonique,
- soit la régénération de la cétone de départ avec libération d'un acide aliphatique.

MANYICK, FROSTICK, SANDERSON et HAUSER ainsi que HAUSER, SWAMER et RINGLER (16) ont obtenu, avec de bons rendements, les acides cétoniques correspondants à l'acétyl-2 cyclohexanone

ainsi qu'à quelques autres acyl-2 cyclohexanones et acyl-2 cyclopentanones.

Au contraire, avec la benzoyl-2 tétralone-1 et l' α -benzoylhydrindone, la scission s'est effectuée avec libération d'acide benzoïque sans trace d'acide cétonique.

Le mécanisme de cette réaction est du type SN_1 impliquant une attaque nucléophile de l'oxyhydrile sur le carbone le plus électrophile suivie du départ nucléofuge du reste hydrocarboné :



1° - Influence de l'énolisation

L'attaque nucléophile A_N se faisant sur le groupement carbonyle, on peut dire que dans le cas des β -dicétones dissymétriques :



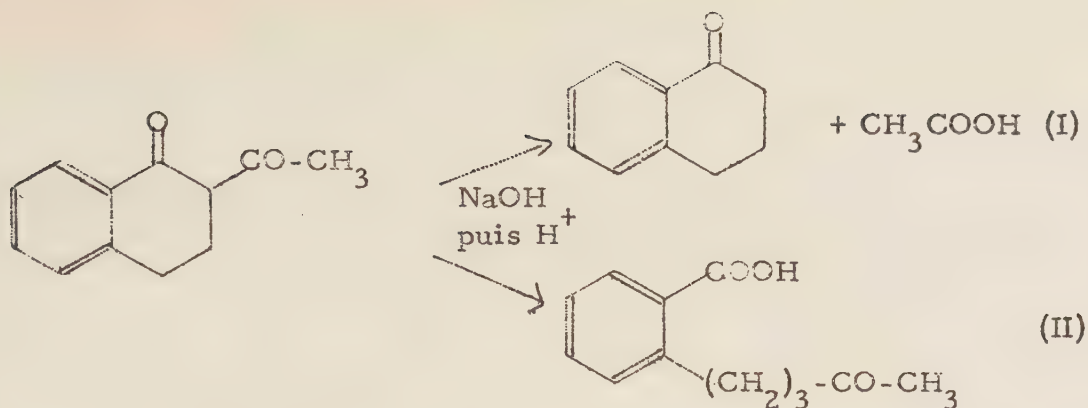
elle portera sur le carbonyle dont le groupement voisin R ou R' favorise le moins l'énolisation.

Ainsi, on a pu constater que dans le cas de la benzoylacétone (17) :



l'énolisation du groupement carbonyle juxtanucléaire est favorisée par la présence en α d'un noyau aromatique, en effet, cette énolisation a pour effet d'étendre à deux carbones de plus le système conjugué, ce qui accroît la stabilité de cette forme énolique. De ce fait, l'attaque nucléophile aura donc lieu sur l'autre carbonyle.

Dans notre cas, cet effet permet, sans doute, d'expliquer la scission de l'acétyl-2 tétralone-1 avec libération d'acide acétique (I) et non ouverture du cycle (II) :



2° - Influence de l'ordre du cycle

En ce qui concerne les acyl-2 cyclanones à cycles en C₅, C₆, C₇ et C₈, on note des différences notables de comportement :

- la scission en acide cétonique par ouverture du cycle a été observée entre autres par HAUSER, SWAMER et RINGLER (16) sur les acyl-2 cyclopentanones et les acyl-2 cyclohexanones et par nous-mêmes sur les acétyl-2 cyclohexanones et sur l'acétyl-2 d-camphre.

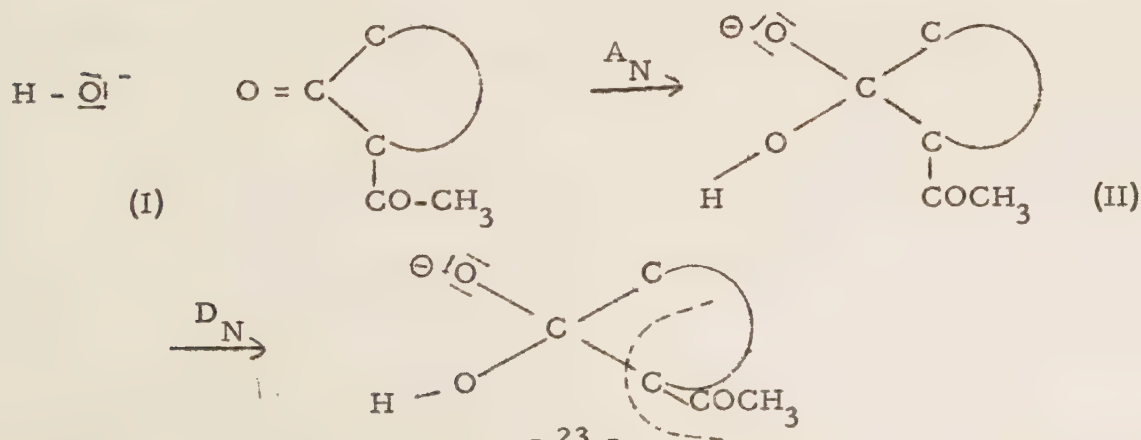
- la scission en cyclanone et acide aliphatique déjà observée pour l'acétyl-2 tétralone-1 se retrouve dans le cas de l'acétyl-2 cycloheptanone et de l'acétyl-2 cyclooctanone .

Pour expliquer ces différences, nous ne pouvons tenir compte que des variations de tension dans les cycles en C₅, C₆, C₇ et C₈.

On sait, en effet, que pour les cycles en C₅ et C₆, la présence d'un groupement carbonyle, c'est-à-dire d'un carbone trigonal dans le cycle, accroît la tension de ce cycle et on peut estimer qu'il en est de même dans le cas du camphre.

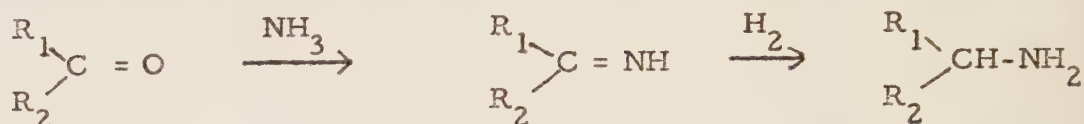
- Au contraire, dans les cycles en C₇ et C₈, la présence d'un carbone trigonal diminue la tension du cycle (17).

Or, au cours du mécanisme S_N₁, l'attaque nucléophile du carbonyle intranucléaire suppose son passage de l'état trigonal (I) (carbonyle) à l'état tétragonal (II) (ion carbonium). Cette attaque sera donc favorisée dans le cas des cycles en C₅ et C₆ mais défavorisée dans le cas des cycles supérieurs :



B - Préparation des acides aminés

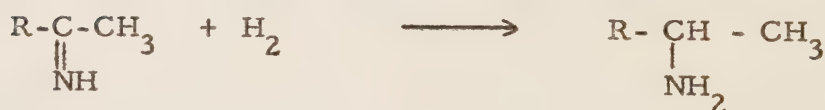
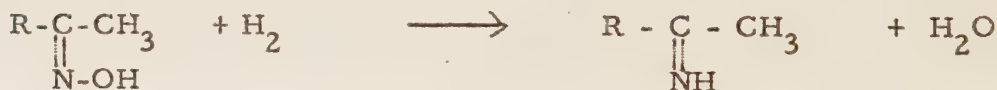
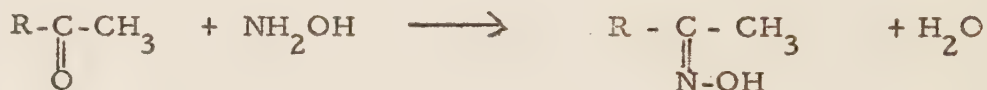
1° - Le passage des acides cétoniques aux acides aminés peut se faire directement par hydrogénation en présence d'ammoniac (20) (21). Il est vraisemblable que l'on passe par l'intermédiaire de la cétimine :



On sait par EMERSON (27) que de telles hydrogénations ont été réalisées sous des pressions de 20 à 150 atmosphères et à des températures de 40 à 150°C. Différents brevets (28) (29) (30) pris par l'E.I. du PONT de NEMOURS utilisent cette méthode pour préparer divers acides aminés à partir des acides cétoniques correspondants en série aliphatique.

2° - Réduction d'un dérivé azoté de l'acide cétonique.

Une autre méthode consiste à réduire un dérivé azoté de la fonction cétone, par exemple l'oxime :



Cette réduction peut être effectuée par l'amalgame de sodium ou d'aluminium (22) (23) ou par le sodium et l'alcool (24) ou par voie catalytique sur catalyseur nickel ou platine (24) (25) (31) (32).

MAILHE (25) et JONES (32) opérant en solution acétique obtiennent alors exclusivement l'amine primaire.

PARTIE EXPERIMENTALE

A - SCISSION ALCALINE

Mode opératoire général - Dans un ballon à trois tubulures (réfrigérant, boule à brome, thermomètre), on place le réactif alcalin (carbonate alcalin, soude ou éthylate) que l'on chauffe à reflux.

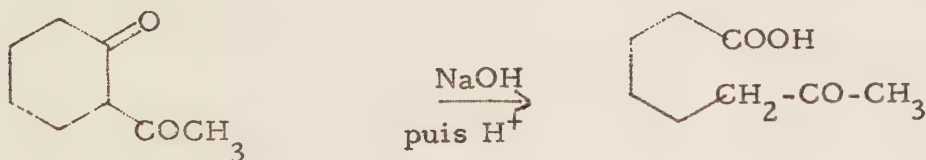
On verse la dicétone goutte à goutte par une boule à brome ; après la fin de l'addition, on fait bouillir le mélange réactionnel durant 1 heure à reflux.

Après refroidissement, le mélange est extrait à l'éther qui enlève éventuellement la cyclanone régénérée par la scission.

Puis on acidifie à pH 3-4 la solution alcaline. L'acide cétonique est libéré de son sel et donne généralement une huile qui vient surnager. On décante cette huile et extrait les eaux-mères à l'éther. Les extraits sont réunis et séchés ; l'éther est chassé à pression ordinaire, enfin le résidu est distillé sous vide ou, éventuellement recristallisé.

Remarquons que lors de l'extraction en milieu acide, il passe en solution étherée, non seulement l'acide cétonique, mais aussi la β -dicétone non transformée (soluble en pH alcalin) et l'acide aliphatique libéré éventuellement par l'autre mode de scission.

a) Scission de l'acétyl-2 cyclohexanone



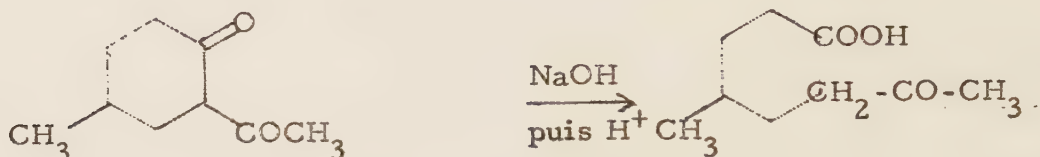
<u>Réactifs</u> - Acétyl-2 cyclohexanone	: 140 g (1 mole)
Soude 10 % aqueuse	: 500 cm ³ (1,2 mole)

A la distillation à 186° sous 16 mm de mercure, on obtient 110 g d'octanone-7 oïque ; Rdt = 70 % . Eb₁₆ = 186°.

Cet acide cétonique cristallise à froid, on trouve un point de fusion : F = 30-31°.

Ces constantes sont en accord avec celles données par LESER
 (26) : $Eb_{15} = 184-185^{\circ}$; $F = 30^{\circ}$.

b) Scission de l'acétyl-3 méthyl-1 cyclohexanone-4.



Réactifs - Acétyl-3 méthyl-1 cyclohexanone-4 : 208 g (2 moles)
 Soude 10 % aqueuse : 1 l (2,5 moles)

A la distillation, entre 158 et 160° sous 2,5 mm de mercure, on obtient 212 g de produit incolore huileux ; Rdt = 61,5 %.

On rectifie ce produit pour l'analyse, on trouve alors : $Eb_1 = 144^{\circ}$.

Méthyl-4 octanone-7 oïque $C_9H_{16}O_3$.

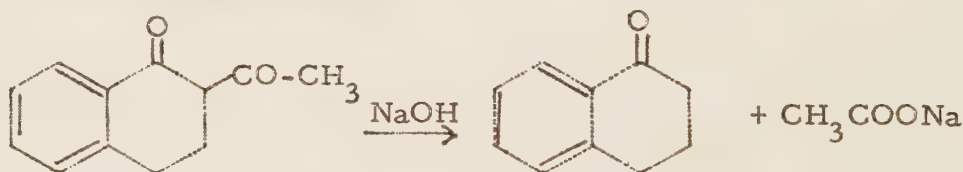


Liquide incolore, $Eb_1 = 144^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4505$; $d_4^{25} = 1,010$;

R.M. Calc. 45,67 ; Obs. 46,1.

Analyse $C_9H_{16}O_3$: Calc. % : C 62,76 H 9,36
 Tr. : 62,63 9,30.

c) Scission de l'acétyl-2 tétralone-1



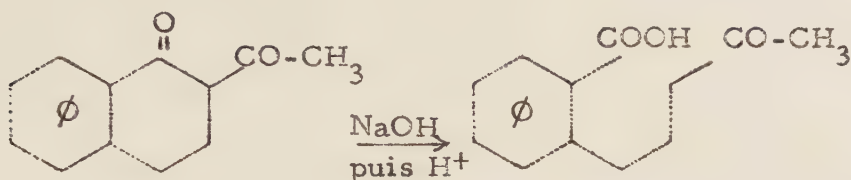
Réactifs - Acétyl-2 tétralone-1 : 19 g (0,1 mole)
 Soude 10 % aqueuse : 50 cm³ (0,12 mole)

Au lavage à l'éther, on récupère 13 g d' α -tétralone. Dans la solution alcaline, on ne trouve, après acidification, que de l'acide acétique.

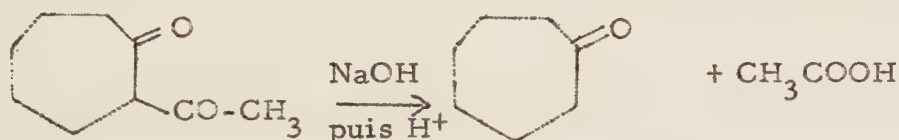
D'autres essais effectués avec l'éthylate de sodium ou la potasse

glycolique, ont donné les mêmes résultats.

Nous n'avons jamais eu la réaction d'ouverture du cycle :



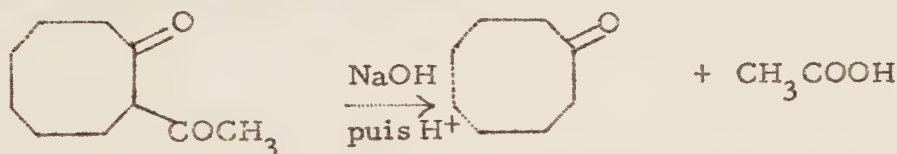
d) Scission de l'acétyl-2 cycloheptanone



Réactifs - Acétyl-2 cycloheptanone : 15,4 g (0,1 mole)
 Soude 10 % aqueuse : 50 cm³ (0,12 mole)

Après 2 heures de chauffage à reflux, on extrait à l'éther en milieu alcalin, 10 g de cycloheptanone régénérée, quel que soit l'agent alcalin utilisé. Les eaux-mères alcalines ne donnent, après acidification et extraction, que de l'acide acétique et pas d'acide cétonique correspondant à l'ouverture du cycle.

e) Scission de l'acétyl-2 cyclooctanone

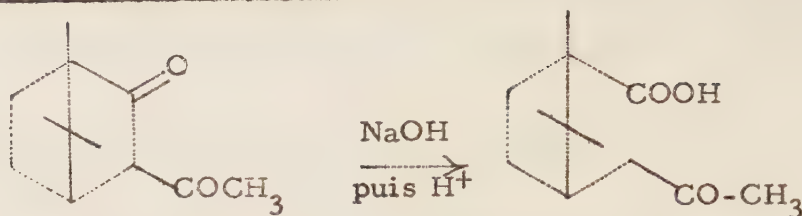


Réactifs - Acétyl-2 cyclooctanone : 16,8 g (0,1 mole)
 Soude 10 % aqueuse : 50 cm³ (0,12 mole)

Comme dans le cas de l'acétyl-2 cycloheptanone ou de l'acétyl-2 tétralone-1 et en employant divers agents alcalins (potasse glycolique, éthylate de sodium ou soude), on récupère presque quantitativement la cyclooctanone (11 g).

Dans aucun cas, nous n'avons trouvé le produit d'ouverture du cycle.

f) Scission de l'acétyl-2 camphre

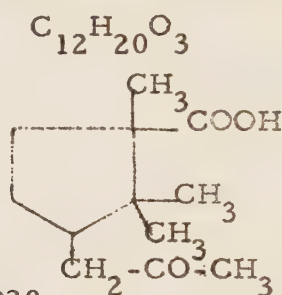


Réactifs - Acétyl-2 d-camphre : 25 g (0,13 mole)
 Potasse glycolique N : 150 cm³

Une solution de soude diluée à 10 % ou concentrée (10 N) à ébullition n'ayant pas provoqué la scission, nous avons utilisé la potasse glycolique à reflux pendant 2 heures.

Après lavage, acidification et extraction, nous avons obtenu 20 g de produit cristallisé distillant à 191-193°C sous 16 mm de mercure ;
 Rdt = 77 %.

Acide acétonyl-3 triméthyl-1,2,2 cyclopentane carboxylique-1



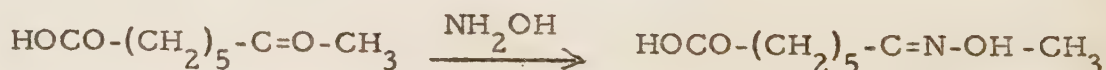
$C_{12}H_{20}O_3$
 Cristaux blancs, $[\alpha]_D^{20} = +68,5^\circ$ (alcool) ; $Eb_{16} = 191-193^\circ$;
 $F = 105^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_{12}H_{20}O_3$: Calc. % : C 67,89 H 9,50
 Tr. : 67,90 8,99.

B - PASSAGE AUX AMINOACIDES

a) à partir de l'octanone-7 oïque

1° Oximino-7. octanoïque

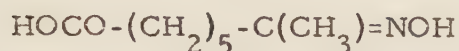


Réactifs - Acétyl-6 hexanoïque : 158 g (1 mole)
 Chlorhydrate d'hydroxylamine : 76,5 g (1,1 mole)
 Acétate de sodium : 200 g

On introduit dans un ballon de 1 l, successivement l'acétate de sodium, 0,3 l d'eau, le chlorhydrate d'hydroxylamine, puis l'acide cétonique. On chauffe à ébullition pendant 1 minute. A froid l'oxime précipite. On la recristallise dans l'eau.

On obtient ainsi 140 g de produit pur ; Rdt = 81 %.

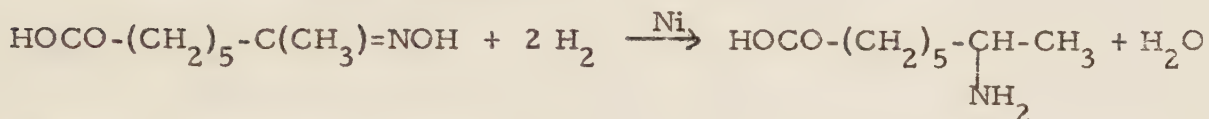
Oximino-7 octanoïque $C_8H_{15}O_3N$.



Cristaux incolores, F = 87° (eau) .

Analyse $C_8H_{15}O_3N$: Calc. % : N 8,09 ; Tr. % : 8,01.

2° - Amino-7 octanoïque



Réactifs - Oximino-7 octanoïque : 87 g (0,5 mole)
 Nickel Raney : 22 g (70 g alliage)
 Hydrogène : 22,4 l (1 mole)
 Alcool éthylique 95°G.L. (solvant) : 0,200 l

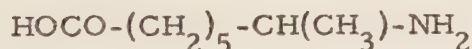
L'hydrogénation est conduite sous une pression d'environ 1 m d'eau et à une température de 60°. En 24 h, on arrive à une absorption de 21 l d'hydrogène soit pratiquement la quantité théorique.

L'acide amino précipite in situ . En filtrant à froid, on obtient un gâteau qui contient le produit mélangé à du nickel Raney.

Le gâteau est repris à l'eau distillée qui dissout l'acide amino, ce qui permet de séparer le nickel Raney qu'on lave encore une fois à l'eau bouillante.

On chasse l'eau sous vide et on obtient 65 g de produit solide blanc qu'on recristallise plusieurs fois dans l'alcool à 70° G.L. ;
 Rdt = 82 %.

Amino-7 octanoïque $C_8H_{17}O_2N$.

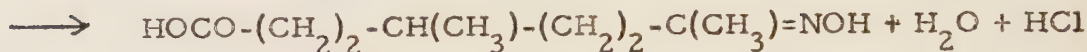
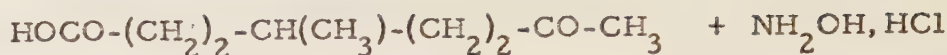


Cristaux blancs, F = 206° (alcool 70° GL.)

Analyse $C_8H_{17}O_2N$: Calc. % : C 60,34 H 10,76 N 8,80
 Tr. : 60,26 10,83 8,89.

b) à partir du méthyl-4 octanone-7 oïque

1° - Méthyl-4 oximino-7 octanoïque



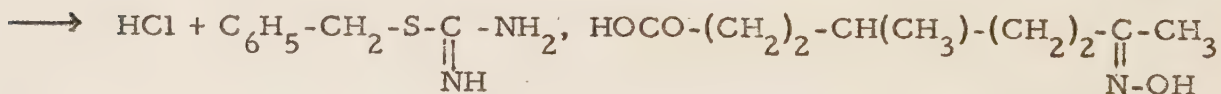
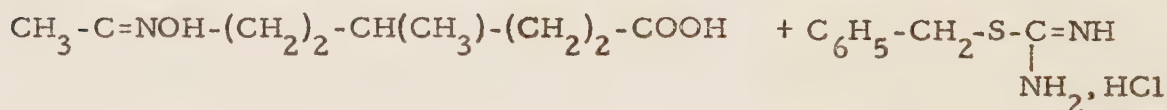
<u>Réactifs</u> - Méthyl-4 octanone-7 oïque	: 172 g (1 mole)
Chlorhydrate d'hydroxylamine	: 76,5 g (1,1 mole)
Acétate de sodium	: 200 g

On opère de la même façon que pour préparer l'oximino-7 octanoïque.

Le produit qui précipite à froid est une huile extrêmement visqueuse qu'il n'a pas été possible de faire cristalliser.

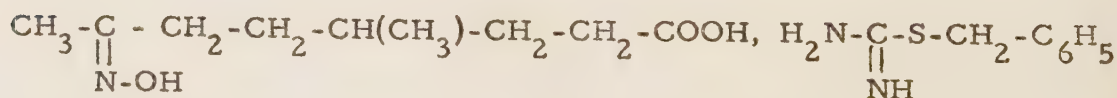
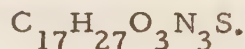
Une tentative de distillation de ce produit sous vide poussé et en atmosphère inerte s'est soldée par un échec (décomposition).

Pour nous assurer de la formule de ce composé (méthyl-4 oximino-7 octanoïque), nous avons préparé, sur la fonction acide, le sel de S-benzyl isothiouronium. :



Nous avons obtenu avec un rendement de 72 % un produit solide blanc que nous avons recristallisé dans l'acétate d'éthyle.

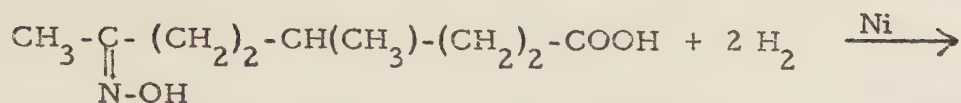
Méthyl-4 oximino-7 octanoïque, sel de S-benzylisothiouronium



Cristaux blancs, F = 136° (acétate d'éthyle).

Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$: Calc. % :	C 57,77	H 7,70	N 11,89
Tr. :	57,85	7,77	11,75.
- 30 -			

2° - Méthyl-4 amino-7 octanoïque



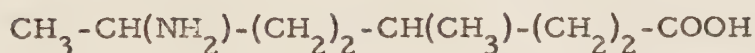
<u>Réactifs</u> - Méthyl-4 oximino-7 octanoïque brut	: 19 g (0,1 mole)
Hydrogène	: 5 l (0,2 mole)
Nickel Raney	: 5 g (15 g alliage)
Ethanol 95° GL (solvant)	: 100 cm ³

On opère l'hydrogénation en autoclave à température ambiante sous une pression de 150 atmosphères d'hydrogène. Après séparation du nickel, on chasse sous vide l'alcool et on obtient 16 g de produit extrêmement visqueux qui cristallise à la longue.

On le recristallise dans un mélange de diméthylformamide et d'alcool 80-20.

On obtient finalement 5 g de produit à peu près pur ; Rdt = 29 %.

Méthyl-4 amino-7 octanoïque C₉H₁₉O₂N.



Cristaux blancs, F = 162-163° (bain de mercure).

Analyse C₉H₁₉O₂N : Calc. % : C 62,39 H 11,05 N 8,09
Tr. : 62,61 11,15 7,93.

Une tentative de réduction de l'oximino-7 méthyl-4 octanoïque par le sodium dans le butanol (33) et un essai d'hydrogénation du méthyl-4 octanone-7 oïque , en présence d'ammoniaque, ne nous ont donné aucun résultat.

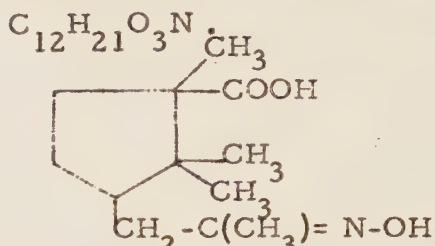
c) à partir de l'acétonyl-3 triméthyl-1,2,2 cyclopentanecarboxylique-1

1° - Acide Oximino-3₂ propyl -3 triméthyl-1,2,2
cyclopentanecarboxylique-1.

<u>Réactifs</u> - Acide cétonique	: 21 g (0,1 mole)
Chlorhydrate d'hydroxylamine	: 7,65 g (0,11 mole)
Acétate de sodium	: 25 g
Eau	: 40 cm ³

Avec le même mode opératoire que pour la préparation de l'oximino-7 octanoïque, on obtient 20 g de produit cristallisé blanc ; Rdt = 88 %. On le recrystallise dans l'alcool absolu.

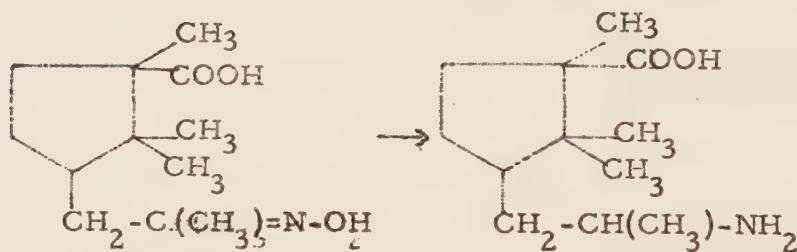
Acide [Oximino-3₂ propyl] -3 triméthyl-1,2,2 cyclopentanecarboxylique-1



Cristaux blancs, $F = 141^\circ$ (alcool) ; $[\alpha]_D^{25} = 68^\circ$ (acide acétique).

Analyse $C_{12}H_{21}O_3N$: Calc. % : C 63,41 H 9,31 N 6,16
Tr. : 63,60 9,27 6,27.

2° - Acide [Amino-3₂ propyl] 3 triméthyl-1,2,2 cyclopentanecarboxylique-1



Réactifs - Oxime de l'acide cétonique : 11 g (0,05 mole)
Hydrogène : 2,24 l (0,1 mole)
Nickel Raney : 3 g (9 g alliage)
Alcool à 95° G.L. (solvant) : 100 cm³

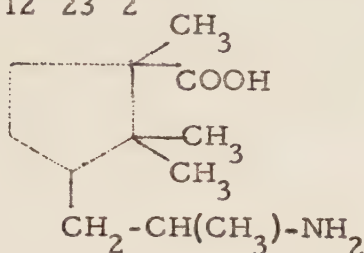
L'hydrogénation est conduite sous une pression de 100 atmosphères et à une température de 20° C.

Après séparation du nickel, on chasse l'alcool sous vide. Il reste un solide vert pâle (attaque du nickel) que nous ne sommes pas parvenus à recrystalliser.

Après lavages à l'eau, on obtient 5 g de poudre blanche cristallisée se sublimant sans fondre à 230°. Rdt = 47 %.

Nous avons donc essayé de purifier ce produit par sublimation. Après chauffage au bain d'huile à 230° sous 0,2 mm de mercure, on recueille sur un condenseur à circulation d'eau froide, 2 g de produit cristallisé blanc, hygroscopique, se sublimant à 232° sous 760 mm.

Acide [Amino-3₂ propyl] - 3 triméthyl-1,2,2 cyclopentanecarboxylique-1
 $C_{12}H_{23}O_2N$.



Cristaux blancs, $S_{760} = 232^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = 65^\circ$

Analyse $C_{12}H_{23}O_2N$: Calc. % : C 67,56 H 10,87 N 6,57
 Tr. : 66,63 10,93 5,87

Ce produit, très hygroscopique, n'a pu être obtenu pur.

En conclusion de cette première partie, nous retiendrons la réaction d'acylation des cétones par les anhydrides de monoacides en présence de trifluorure de bore, comme une réaction assez générale.

Toutefois, en ce qui concerne les anhydrides de diacides, nous n'avons pu obtenir aucun résultat positif.

La scission alcaline des acyl-2 cyclanones ne nous a conduits à des acides cétoniques que dans le cas des acyl-2 cyclohexanones et de l'acétyl-2 d-camphre.

Le passage des acides cétoniques aux acides aminés se fait plus facilement par l'intermédiaire de l'oxime que directement en présence d'ammoniaque, quoique les réactions secondaires limitent dans les deux cas les rendements.

La purification très poussée des acides aminés, rendue nécessaire pour la polycondensation, a beaucoup abaissé les rendements, aussi n'avons-nous disposé de grandes quantités de monomère que pour l'amino-7 octanoïque. La préparation de quantités importantes de méthyl-4 amino-7 octanoïque ou de triméthyl-1,2,2 amino-3₂ propyl -3 cyclopentane carboxylique-1 aurait été trop longue pour que nous puissions la réaliser.

DEUXIEME PARTIE .

ETUDE CINETIQUE
DE LA REACTION DE POLYCONDENSATION .

Dans cette partie, nous étudierons la réaction générale de polycondensation des aminoacides :



Un premier chapitre sera consacré à l'étude théorique de ce type de réaction, principalement du point de vue cinétique, ce qui nous amènera à étudier la répartition des poids moléculaires dans les polycondensats ainsi que les réactions secondaires que l'on peut attendre.

Dans un second chapitre, nous décrirons la méthode et l'appareil utilisés pour étudier expérimentalement la cinétique de cette réaction tout au moins dans sa première phase et nous en exposerons les principaux résultats.

CHAPITRE I .

GENERALITES SUR LES REACTIONS DE POLYCONDENSATIONS.

A - MECANISME.

A la différence des polymérisations proprement dites qui sont des réactions en chaîne, les polycondensations sont la somme de réactions individuelles successives.

Le type de produit obtenu au terme de la polycondensation dépend d'abord de la "fonctionnalité" des produits en présence c'est-à-dire du nombre de groupements fonctionnels actifs de la molécule de monomère.

Ainsi, lorsque la fonctionnalité est 1, on ne peut obtenir que des dimères, ce sont, par exemple, les amidifications ou estérifications simples.

Si la fonctionnalité est 2, on obtient des polycondensats linéaires, c'est le cas des amino-acides ou des acides-alcools, conduisant aux polyamides ou aux polyesters.

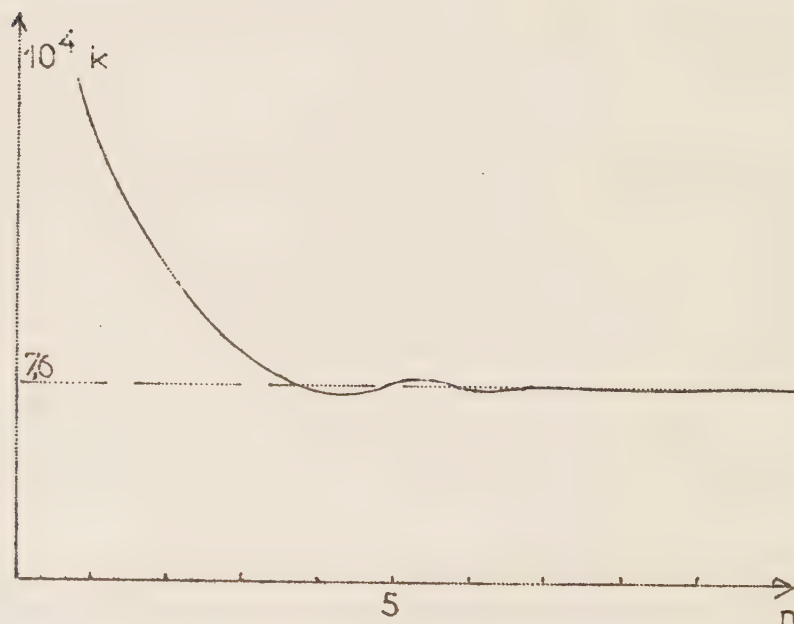
Si la fonctionnalité est supérieure à 2, on aboutit à des polycondensats tridimensionnels, généralement insolubles et infusibles.

Le mécanisme de la réaction de polycondensation d'un monomère bifonctionnel comme par exemple un amino-acide ne diffère pas de celui d'une amidification normale résultant de l'action d'un acide organique sur une amine.

B - CINETIQUE.

Dans l'étude de la cinétique des polycondensations linéaires, on est amené à admettre le principe de l'égale réactivité des groupements fonctionnels quelle que soit la longueur de la chaîne sur laquelle ils sont fixés (37) (38) (39).

On a montré, en effet, que les constantes de vitesse pour une réaction telle que l'amidification ou l'estérification atteignent rapidement une valeur asymptotique lorsque la longueur de la chaîne carbonée des réactifs augmente : au delà de $n = 8$ ou 10 atomes de carbone, la longueur de la chaîne n'intervient plus dans la valeur de la constante de vitesse. Dans le graphique (I), on trouve les constantes de vitesse d'estérification de monoacides par l'éthanol, en fonction de la longueur de chaîne de l'acide à 25°C .



Graphique I.

Cela s'explique par le fait que les mouvements d'une macromolécule sont très limités, aussi les chocs entre extrémités fonctionnelles sont-ils rares mais de longue durée, à l'inverse des petites molécules dont les chocs sont très fréquents mais très brefs, donc rarement efficaces.

Ceci a d'ailleurs été établi plus rigoureusement par H. EYRING (40) dans la théorie sur les vitesses de réaction.

I - CINETIQUE EN L'ABSENCE DE CATALYSEUR.

Divers moyens permettent de suivre l'évolution de la réaction par exemple le titrage des groupes fonctionnels dans des échantillons prélevés sur la masse réactionnelle.

On admet qu'en l'absence d'un catalyseur acide fort, un groupement acide libre joue ce rôle et on peut écrire, pour une polyestérification :

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k [-\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] \quad (1)$$

où $[-\text{COOH}]$ est la concentration en extrémités COOH .

Dans le cas où le mélange (ou le produit) initial a une composition stoechiométrique entre les groupements fonctionnels $-\text{COOH}$ et $-\text{OH}$, on peut remplacer $[-\text{COOH}]$ et $[\text{OH}]$ par c et écrire :

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \quad (2)$$

$$\text{soit encore } \frac{-dc}{c^3} = k dt$$

$$\text{ou, en intégrant : } \int -\frac{1}{c^3} dc = k \int dt$$

$$\text{on arrive à : } \frac{1}{c^2} = 2kt + \text{Cte} \quad (3)$$

Si la réaction admet d'un bout à l'autre l'ordre 3 supposé ci-dessus et si la constante de vitesse ne varie pas, on peut écrire :

$$(4) \quad \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt \quad \text{où } c_0 \text{ est la concentration initiale en groupes fonctionnels.}$$

Le paramètre le plus commode pour l'étude de cette réaction est "l'état de la réaction" p qui représente la fraction des groupes fonctionnels présents au temps $t = 0$, ayant réagi au temps t .

On a donc : $c = (1 - p) c_0$ et l'équation (4) devient :

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 1 + 2 c_0^2 kt \quad (5)$$

FLORY (41) (42), calculant p directement par titrage des extrêmités acides sur des prélèvements, trace les courbes représentant $\frac{1}{(1-p)^2}$ en fonction de t pour la polycondensation de mélanges stoechiométriques d'acide adipique et de diéthylèneglycol à différentes températures et obtient des portions de droite pour :

$$\frac{1}{(1-p)^2} > 25$$

Au contraire, pour $1 < \frac{1}{(1-p)^2} < 25$, l'équation (5) n'est pas respectée.

FLORY a pu constater la même anomalie dans le cas d'une simple estérification du diéthylèneglycol par l'acide adipique. Il en déduit donc que ce comportement ne peut être dû au changement de taille des molécules de réactif, ce qui confirme le principe d'égale réactivité que nous avons admis plus haut.

Si on définit le degré de polymérisation moyen en nombre $\bar{x}_n$ comme le rapport du nombre de fonctions ester (pour l'exemple de la polyestérification) au nombre de molécules, on relie ce degré à l'état de la réaction p par :

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$$

La masse moléculaire moyenne en nombre, définie comme le rapport de la masse totale au nombre de molécules est alors :

$$\overline{M}_n = \frac{M_0}{1-p} = M_0 \bar{x}_n$$

On voit alors que la loi d'ordre 3 n'est respectée que pour :

$$\bar{x}_n > 5$$

II - CINETIQUE EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR

En présence de faibles quantités d'un acide fort, la réaction devient bimoléculaire et on peut s'attendre à un ordre 2 :

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k' [\text{COOH}] [\text{OH}] \quad (6)$$

Si le produit de départ est stoechiométrique, c'est-à-dire si $[\text{COOH}] = [\text{OH}]$, l'équation (6) peut alors s'écrire :

$$-\frac{dc}{dt} = k'c^2 \quad (7)$$

ce qui conduit à l'intégrale :

$$\frac{1}{1-p} = c_0 k' t + \text{Cte} \quad (8)$$

Sachant que $\frac{1}{1-p} = \overline{x}_n$, l'équation (8) montre que

le degré de polymérisation moyen en nombre doit être une fonction linéaire du temps.

Cette loi linéaire (8) a été vérifiée expérimentalement par FLORY (41) (42) et par IVANOFF (43) sur des polycondensations linéaires diacide + glycol jusqu'à des valeurs élevées de $\overline{x}_n$ (50 environ).

KIENLE, van der MEULEN et PETKE (44), KIENLE et PETKE (45) (46), étudiant une polycondensation tridimensionnelle au delà du point de gel par mesure du dégagement d'eau montrent qu'elle se poursuit normalement malgré le développement d'une structure réticulée macroscopique et l'apparition d'une viscosité macroscopique infinie. Toutefois, ils notent les mêmes anomalies que FLORY pour les faibles degrés de polymérisation.

FLORY (44) a obtenu des résultats analogues dans l'étude de la polyamidification qui répondrait à l'ordre 2.

De même, GUYOT (33) admettant les lois d'ordre 2 pour la polyamidification et 3 pour la polyesterification en l'absence de catalyseurs, obtient des courbes qui vérifient approximativement ces lois dans certaines zones de $\overline{x}_n$.

COLONGE et GUYOT (45) vérifient l'ordre 2 avec l'amino-11 undécanofque et l'amino-12 stéarique pour des degrés de polymérisation moyens en nombre compris entre 5 et 20 environ.

Pour des amino-11 undécanoïques N-substitués, CHAMPETIER et ses collaborateurs (46) (47) trouvent un ordre de réaction voisin de 2,7 et une énergie d'activation de 19 à 26,7 kcal/mole.

Rappelons que dans l'équation générale :

$$-\frac{dc}{dt} = k c^{\alpha}$$

la constante de vitesse k est de la forme :

$$k = A e^{-E/RT}$$

où :
 E est l'énergie d'activation de la réaction
 T la température absolue
 R la constante des gaz parfaits
 A une constante qui ne dépend que de la nature des réactifs.

KHALADJI (48) étudiant, par viscosimétrie, la polycondensation de l'(amino-2 éthylthio)-11 undécanoïque et admettant l'ordre 2, ne trouve une valeur fixe pour la constante de vitesse que pour des degrés de polycondensation moyens en nombre élevés (30 à 50).

C - REPARTITION DES POIDS MOLECULAIRES.

Nous avons convenu de représenter par p l'état de la réaction de polycondensation linéaire c'est-à-dire la fraction des groupes fonctionnels d'un type ayant réagi au temps t .

C'est aussi la probabilité pour qu'un groupe fonctionnel ait réagi au temps t .

La probabilité de présence d'une molécule de degré de polymérisation x est donc :

$$p^{x-1} (1-p)$$

car cette molécule est constituée de $x - 1$ groupes fonctionnels ayant réagi (probabilité : p^{x-1}) et de 1 groupe fonctionnel n'ayant pas réagi (probabilité : $1 - p$).

Cette probabilité représente de même la fraction de molécules de degré de polymérisation x dans le mélange.

Si N_x est le nombre de molécules x-mères,

et N , le nombre de molécules total, on peut écrire :

$$\frac{N_x}{N} = (1-p) p^{x-1}$$

et, comme $N = N_0 (1-p)$, on trouve :

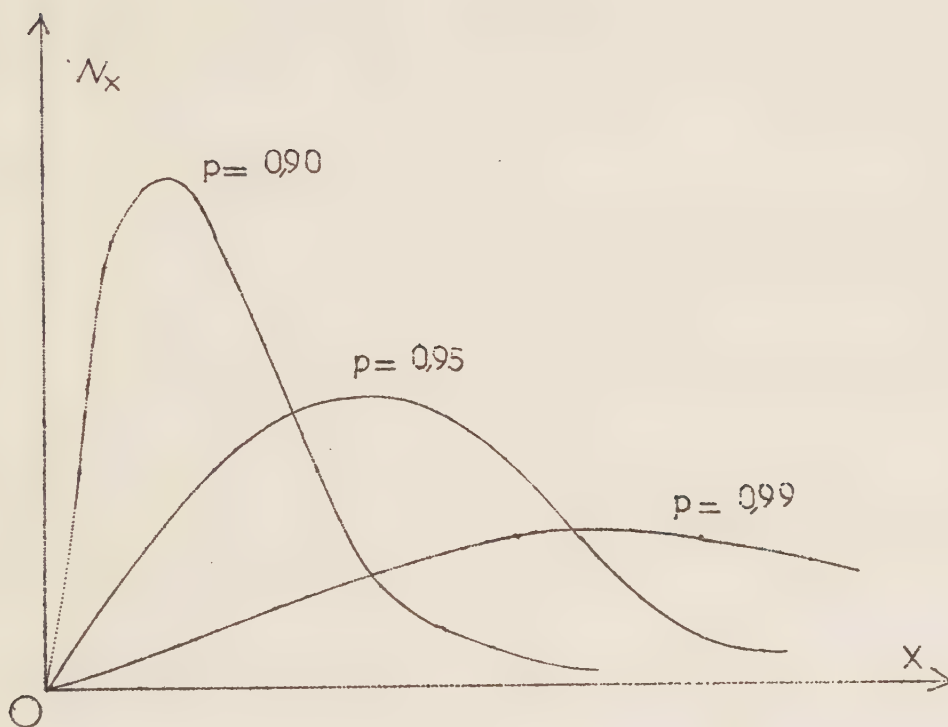
$$N_x = N_0 (1-p)^2 p^{x-1}$$

On en déduit une distribution statistique des différents x-mères suivant les valeurs de p .

Si l'on porte en ordonnées, la fraction de poids W_x des molécules x-mères :

$$W_x = \frac{x \cdot N_x \cdot M_0}{M_0 N_0} = x p^{x-1} (1-p)^2$$

On obtient les courbes de distribution ci-dessous :



Graphique II.

De ces définitions, on peut déduire les degrés de polymérisation moyens :

- en nombre :
$$\overline{x}_n = \frac{\sum x N_x}{\sum N_x} = \frac{N_o}{N} = 1 - p$$

- en poids :
$$\overline{x}_w = \frac{\sum x W_x}{\sum W_x} = \frac{1 + p}{1 - p}$$

On voit que $\frac{\overline{x}_w}{\overline{x}_n} = 1 + p$ qui tend donc vers 2 quand p tend vers 1.

Les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids :

$$\overline{M}_w = M_o \overline{x}_w$$

$$\overline{M}_n = M_o \overline{x}_n$$

qui sont accessibles par l'expérience ont permis de vérifier que pour des valeurs de p voisines de l'unité, on a bien :

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 2$$

ce qui caractérise la distribution de FLORY.

Influence de la non stoechiométrie

Si l'on suppose qu'au départ, il n'y ait pas exactement le même nombre de groupes fonctionnels de chaque espèce, on aboutit à une limitation du degré de polycondensation moyen, ce qui s'explique par la disparition prématurée d'un des types de groupe fonctionnel, l'autre restant en excès.

Soit : A et B les groupes fonctionnels qui réagissent,
 N_A et N_B le nombre de groupes de chaque espèce.

Supposons :

$$r = \frac{N_A}{N_B} \quad 1$$

On a, d'après la définition : $\overline{x}_n = \frac{N_o}{N}$

avec $N_o = N_A + N_B = N_A (1 + 1/r)$

$$\text{et } N = 2 N_A (1-p) + N_B \qquad N_A = N_A \left(2 - 2p + \frac{1-r}{r} \right)$$

où p est l'état de la réaction au temps t .

On en tire donc :

$$\overline{x_n} = \frac{N_o}{N} = \frac{1 + \frac{1}{r}}{2 - 2p + \frac{1-r}{r}} = \frac{1 + r}{2r(1-p) + 1 - r}$$

Si l'on fait tendre p vers 1 dans cette expression, on s'aperçoit que la limite de $\overline{x_n}$ est :

$$\overline{x_n} \longrightarrow \frac{1 + r}{1 - r}$$

Par exemple, si l'excès de N_B sur N_A est de 1 %, on a :

$$r = \frac{N_A}{N_B} = \frac{100}{101} \quad \text{et } \overline{x_n} \text{ a pour limite } 201.$$

Par conséquent, pour obtenir des polycondensats à hauts poids moléculaire, il faut que la stoechiométrie soit assurée de façon rigoureuse tout au long de la réaction.

D - REACTIONS SECONDAIRES.

Les trois principaux types de réactions secondaires sont :

- la formation d'oligomères cycliques
- les réactions d'échange
- les réactions de dégradation.

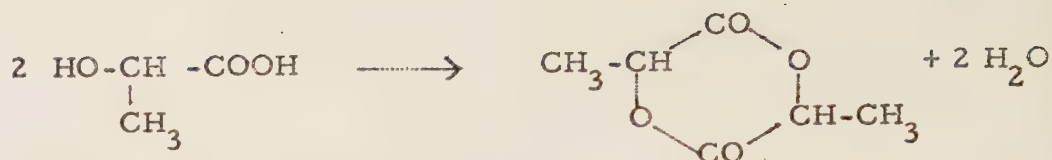
a) Cyclisation

Lorsque le motif de base contient un petit nombre d'atomes de carbone, la formation d'oligomères cycliques peut empêcher totalement la polycondensation.

Les cycles les plus stables sont à 5, 6 ou 7 chaînons.

Le cas se produit pour l'acide ϵ -aminocaproïque en particulier qui donne un amide intramoléculaire : le caprolactame.

De même, les acides lactiques substitués donnent des dimères cycliques ou lactides :

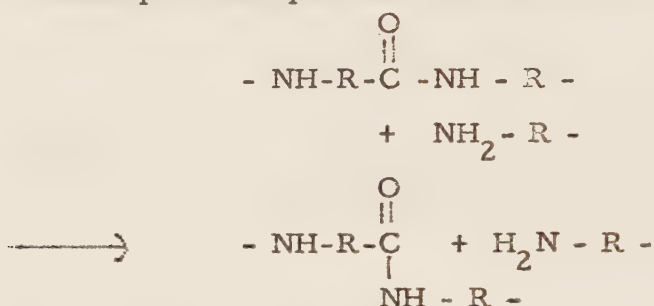


concurrentement avec des polymères linéaires. Dans le cas des monomères à chaîne carbonée plus longue, la cyclisation est rare.

b) Réactions d'échange

Ces réactions interviennent entre un groupe fonctionnel libre et une molécule de polymère.

Ce sont par exemple les transamidifications (40)(50) :



Ces réactions n'affectent ni le nombre total de molécules, ni la masse moléculaire moyenne en nombre, mais elles peuvent modifier la distribution des masses moléculaires en la faisant tendre vers la distribution la plus probable.

c) Réactions de dégradation

Ces réactions, inverses de celles de polycondensation, ramènent, par hydrolyse aux monomères ou à des oligomères.

Ainsi, l'hydrolyse du poly (amino-6 caproïque) dans l'acide sulfurique à 40 % à une température de 50° (51) conduit au monomère et à des oligomères $\bar{x}_n = 6$.

En résumé, nous voyons donc que les réactions de polycondensation et plus spécialement de polyamidification sont régies par des lois cinétiques simples. Toutefois, on peut remarquer que ces lois se trouvent parfois en défaut, en particulier dans la première phase, celle où se forment les oligomères statistiques ($\bar{x}_n = 1$ à 25).

Partant d'un mélange stoechiométrique, nous avons vu que la vitesse de la réaction de polyamidification peut s'écrire :

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = -\frac{d[\text{NH}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k [\text{COOH}]^\alpha$$

$$\text{soit : } -\frac{dc}{dt} = v = kc^\alpha$$

α étant l'ordre de la réaction.

Si donc, nous pouvons avoir une indication sur v au cours de la réaction, par exemple en mesurant

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

nous pouvons en déduire c par intégration et atteindre les valeurs de p , l'état de la réaction, et de α l'ordre de la réaction.

CHAPITRE II.

ETUDE CINETIQUE DE LA POLYCONDENSATION .

A - BIBLIOGRAPHIE

De nombreuses méthodes expérimentales ont été proposées pour suivre l'avancement de la réaction de polycondensation. Parmi celles-ci, nous retiendrons :

- 1° - Dosage des groupes fonctionnels.

Différentes sortes de dosages sont pratiqués :

- dosage volumétrique en présence d'indicateurs colorés ou par potentiométrie,
- dosage conductimétrique.

a) Ainsi, MATTHES (51) dose les extrémités NH_2 dans le poly(amino-6 caproïque) par diazotation, destruction du diazo et mesure du volume d'azote dégagé.

KORSHAK (56) dose les $-\text{COOH}$ du nylon 66 par la soude N/100 (titrage en retour par HCl).

Le dosage alcalimétrique des COOH est souvent rendu difficile par le fait que les polymères sont solubles dans des solvants acides (acide formique, phénols).

Toutefois, le dosage a pu être fait dans l'alcool benzylique en présence de phénolphthaléine (57) (58) (59), le dosage des $-\text{NH}_2$ est effectuée de la même façon par HCl ou HClO_4 (57) (58) (59) (60) (61).

b) La méthode conductimétrique, en particulier, due à WALTZ et TAYLOR (57) a été reprise par DESPAS (62), LAVALOU (63) et QUINOT (64).

2° - Mesure de la perte de poids de l'échantillon à la thermo-balance.

Un dispositif optique permet de suivre les mouvements du fléau d'une balance qui porte l'échantillon en réaction.

Cette méthode, utilisée par VALLET (52) et CHEVENARD (53) a été améliorée grâce à une cellule photo-électrique par BREFORT (55) et reprise par GUYOT (33) et DIAMANT (54).

Un calcul d'erreur montre toutefois que cette méthode perd toute précision pour des degrés de polymérisation moyens en nombre supérieurs à 50 (33) (65).

Une autre cause d'erreur est occasionnée par l'élimination de produits autres que l'eau par exemple.

- sublimation ou vaporisation de monomères ou d'oligomères.
- départ d'un des constituants du mélange monomère (hexaméthylène diamine du nylon 66) (33)
- dégagement de CO_2 , CO ou produits de dégradation et de carbonisation.

3° - Méthodes thermométriques ou calorimétriques.

Les échanges de chaleur dans la réaction de polycondensation, conduite de façon isotherme, ou les variations de température dans une réaction adiabatique, sont liées à l'état p de la réaction.

VOLOKINA et coll. (66) compensent les échanges de calories par effet Joule et enregistrent la puissance dissipée.

BORCHARD et DANIELS (67) font un enregistrement thermométrique d'une polycondensation en solution par comparaison avec le solvant pur placé dans le même thermostat.

BAUMGARTNER et DUHAUT (68) enregistrent la différence de température entre le mélange réactionnel et le thermostat, ce qui leur permet de calculer la variation d'enthalpie H .

4° - Dosage de l'eau dégagée.

Plusieurs méthodes ont été employées avec succès. DESPAS (62), J. KHALADJI (48) et R. AELION (69) piègent l'eau formée dans une pipette graduée maintenue à basse température, FELTENSTEIN (70) absorbe l'eau sur chlorure de calcium et pèse le tube absorbeur.

Malheureusement, ces procédés perdent toute précision dès que le degré de polymérisation moyen atteint des valeurs de quelques dizaines, car les quantités d'eau dégagées deviennent alors très faibles.

B - PRINCIPE DE LA METHODE UTILISEE.

Nous avons tout d'abord pensé utiliser la méthode de FELTENSTEIN (70) qui consiste à entraîner par un gaz inerte, la vapeur d'eau formée au cours de la réaction et à l'absorber sur un tube à chlorure de calcium. Par pesée du tube, on connaît la quantité d'eau dégagée.

Comme nous l'avons vu, cette méthode perd beaucoup de sa sensibilité dès que $\bar{x}_n$ devient supérieur à 10 ou 20. En outre, la méthode présente l'inconvénient d'être discontinue. Enfin, dans notre cas, les aminoacides soumis à ces mesures ayant une tension de vapeur non négligeable aux températures de polycondensation, il s'est avéré impossible d'empêcher le dépôt sur le chlorure de calcium d'un peu de monomère sublimé.

En effet, l'élimination de ce sublimat avant passage sur CaCl_2 nécessitait une paroi froide sur laquelle venait aussi se condenser l'eau formée, d'où perturbation de la mesure.

Une méthode de dosage de traces d'eau dans les gaz, due à H. S. KNIGHT et E. T. WEISS (71) nous a donné l'idée de convertir l'eau formée en acétylène, plus facilement décelable, par passage sur carbure de calcium.

Nous avons pensé, initialement, doser l'acétylène dans le gaz porteur inerte, par chromatographie en phase gazeuse mais cette méthode était encore discontinue et manquait de précision.

Nous avons finalement retenu le principe d'une analyse des gaz (acétylène et gaz porteur), par conductibilité thermique.

C - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE.

L'appareil utilisé pour étudier les polycondensations comprend :

- Une source de gaz inerte anhydre et de débit rigoureusement constant,
- Une cellule de polycondensation, balayée par le gaz porteur, débouchant rapidement sur un tube à carbure de calcium et placée dans un thermostat,
- Un appareil de détection basé sur la conductibilité thermique des gaz et relié à un dispositif d'enregistrement,

- Un système de mesure et d'enregistrement de la température de l'échantillon en réaction.

1° - Le gaz porteur est de l'hydrogène ou de l'azote.

Ces gaz sont utilisés en tubes sous pression, munis d'un double détendeur à membranes (pression de sortie rigoureusement constante)

Le gaz passe ensuite dans un tube de silice contenant du cuivre réduit, chauffé à 500° par un petit four électrique, ce qui élimine l'oxygène qu'il peut contenir. Il passe enfin sur des tubes absorbeurs à ponce sulfurique, potasse en pastilles et chlorure de calcium.

Le débit du gaz devant être constant au cours de la réaction, on le contrôle par un débitmètre et on le mesure par un étalonneur de débit à film de savon à la fin de son trajet.

2° - Cellule de polycondensation (Schéma 1).

Elle est en pyrex. Le tube contenant le monomère est plongé entièrement dans un thermostat, constitué d'un bain d'huile silicone, muni d'une agitation constante et d'un chauffage électrique, régulé par un thermomètre à contact et un relais.

L'autre partie de la cellule ne plonge pas dans le thermostat ; elle est calorifugée par de l'amiante et chauffée par une résistance, bobinée elle-même et recouverte d'amiante. Un doigt de jour permet de mesurer la température de cette partie de la cellule dont le chauffage est assuré par l'intermédiaire d'un rhéostat.

Le carbure de calcium contenu dans le tube est maintenu par deux tampons de coton de verre.

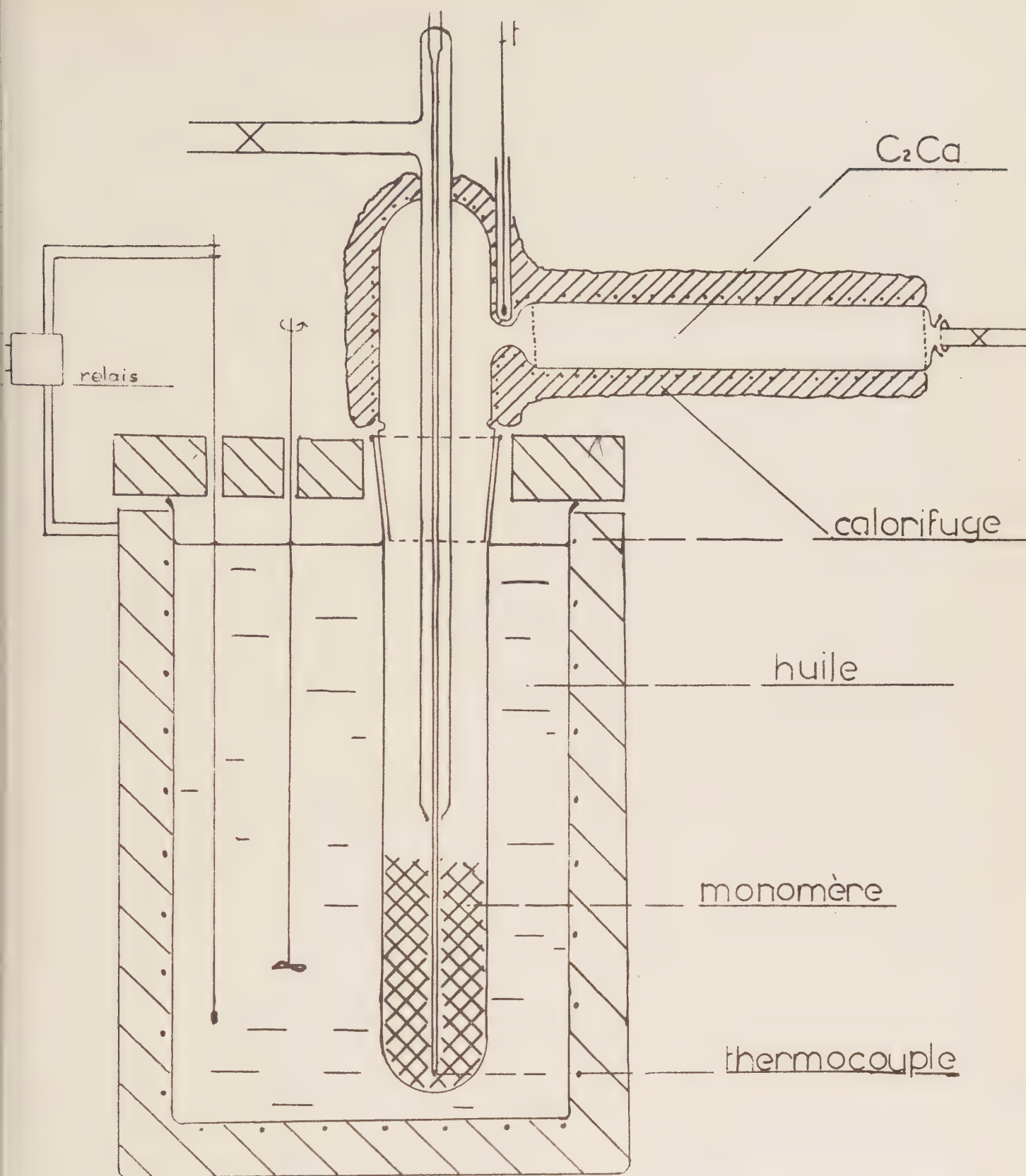


Schéma 1
Cellule de polycondensation

3° - Appareil de détection.

L'appareil utilisé est dérivé d'un montage destiné à la chromatographie en phase gazeuse et utilisé par ROCHINA et all. (16).

Il est composé d'une double cellule à détection thermique qui constitue deux branches d'un pont de Wheatstone alimenté par une batterie sous 8 v. (potentiométrie).

Dans la branche centrale du pont, en série avec une résistance variable permettant de faire varier la sensibilité, on place un millivoltmètre enregistreur SEFRAM Graphispot.

Deux potentiomètres 200 et 10 ohms permettent d'équilibrer le pont selon un réglage rapide et un réglage fin.

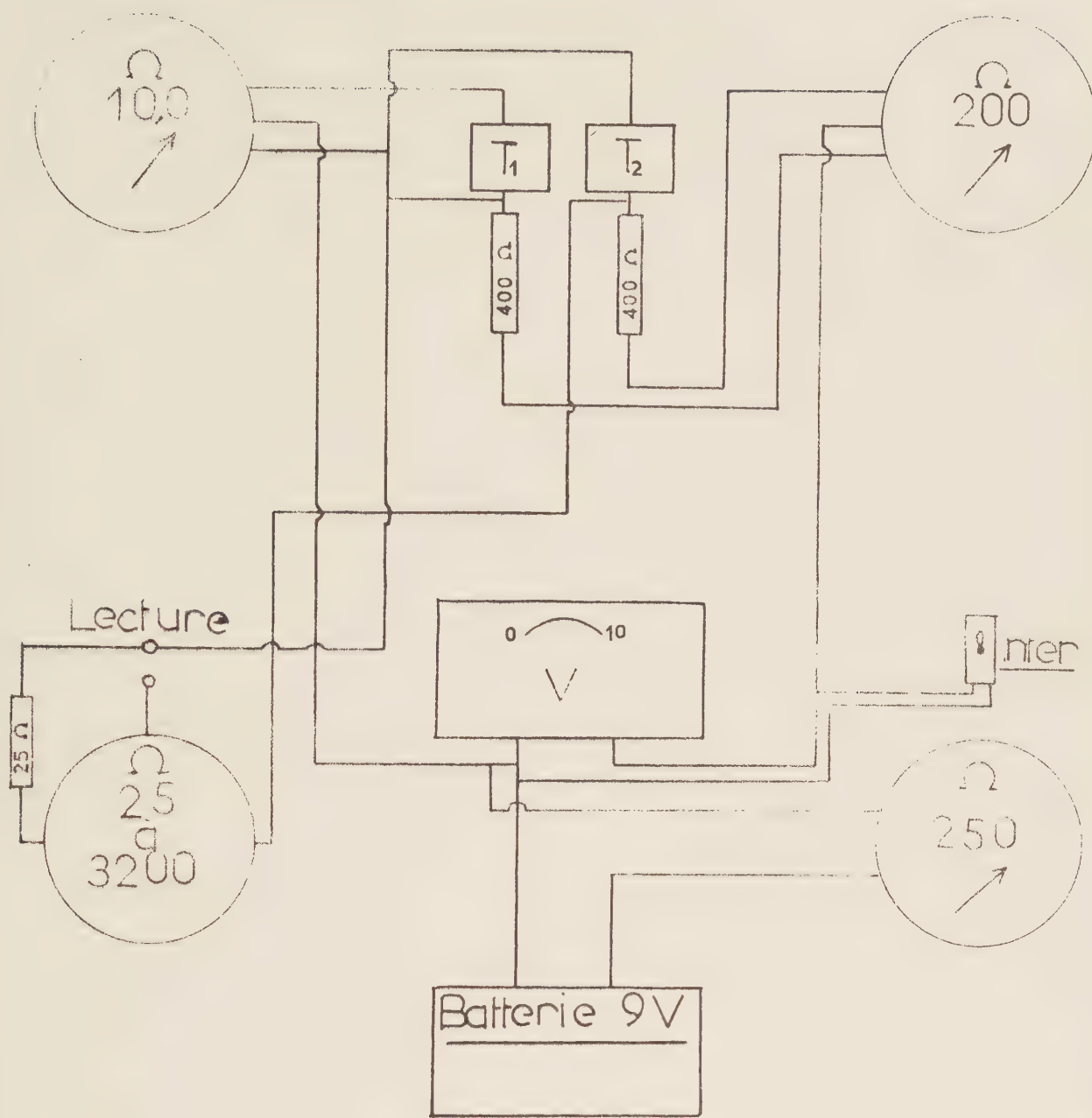
Le montage électrique est représenté sur le schéma 2.

La cellule de détection est un bloc de laiton parallélépipédique percé de deux canalisations de gaz parallèles, munies de tubes de raccordement en cuivre soudés au bloc.

Deux puits filetés perpendiculaires aux canalisations permettent le passage des thermistances qui sont protégées sur toute leur longueur par des tubes de laiton filetés. L'étanchéité est assurée par deux joints en téflon (Schéma 3).

Les thermistances présentent les caractéristiques suivantes :

Appellation commerciale	R à 25°	Coefficient de température
Résistance CTN Transco B 8 320 05 P/IK	1000 $\pm$ 20%	- 3,6 % par °C



T_1, T_2 : Thermistances

Schéma 2

Circuit électrique de détection

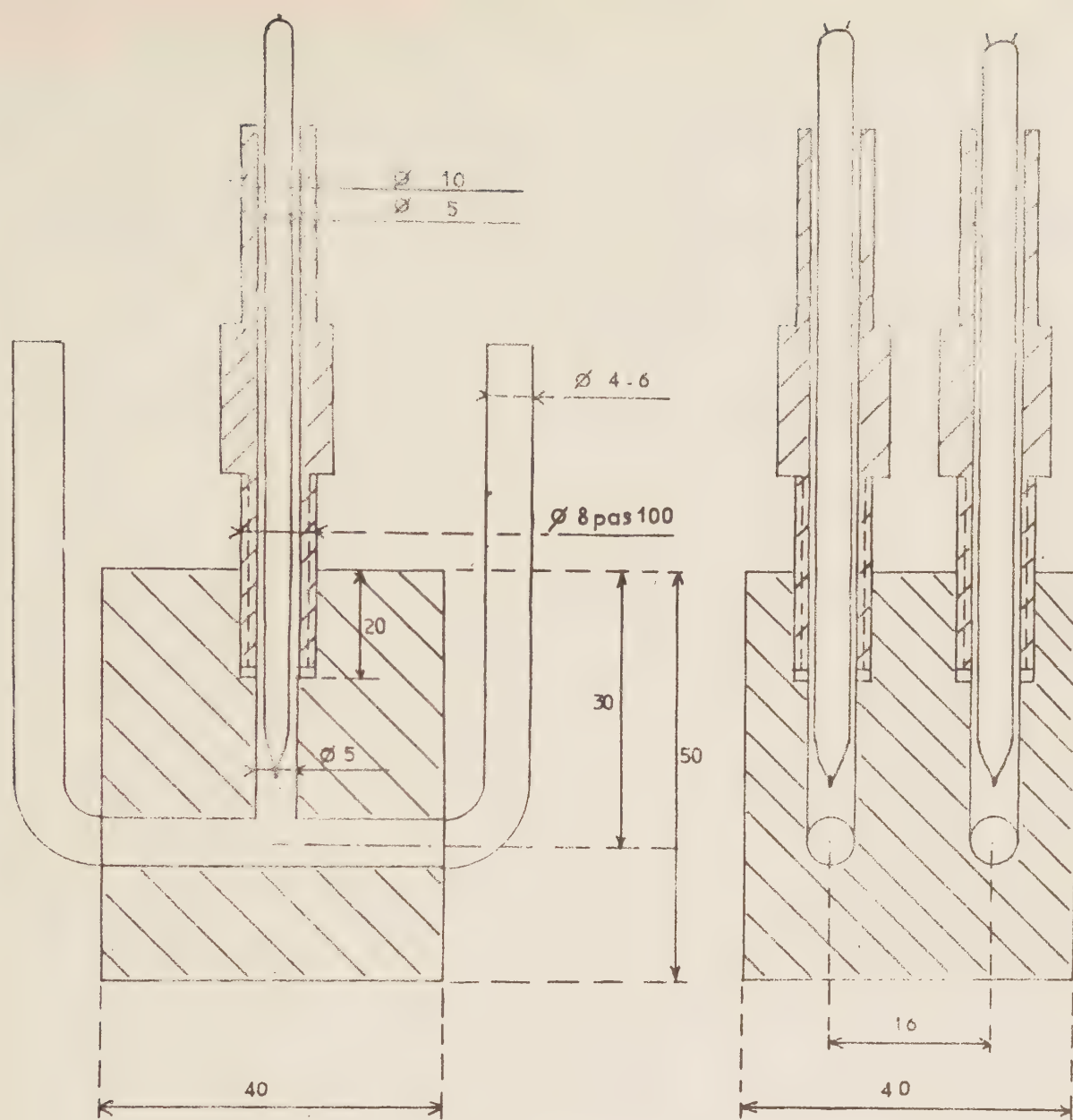


Schéma 3

Cellule de conductibilité

4° - Température de polycondensation.

Dans la cellule à polycondensation, plonge un thermocouple chromel-alumel, raccordé à travers le pyrex par deux conducteurs de platine.

Un thermocouple de référence identique est plongé dans un Dewar contenant de la glace et de l'eau.

La force électromotrice du système des deux thermocouples est enregistrée sur un millivoltmètre enregistreur MECI.

D - FONCTIONNEMENT, REGLAGE et MISE AU POINT DE L'APPAREIL.

Le gaz vecteur anhydre, exempt d'oxygène, est admis dans l'appareil avec une pression constante.

Pour que le débit reste rigoureusement constant durant toute l'opération, malgré les légères variations de perte de charge dans le circuit, on place à la sortie de tout l'appareil, un capillaire qui constitue une forte perte de charge.

Ce gaz passe d'abord dans la première cellule à thermistance puis pénètre dans la cellule de polycondensation par le tube central plongeant.

Il balaye la surface du mélange réactionnel et entraîne la vapeur d'eau dégagée vers le tube à carbure de calcium. La totalité de la cellule est maintenue à une température supérieure à 100°C pour éviter la condensation de l'eau sur les parois. Le gaz vecteur chargé d'acétylène passe ensuite sur la seconde thermistance, puis dans le débitmètre et le capillaire final. On le purge d'acétylène, avant de le laisser échapper à l'air libre, dans un flacon laveur à chlorure cuivreux ammoniacal.

La présence de l'acétylène dans le gaz vecteur modifie sa conductibilité thermique, ce qui a pour effet de changer la vitesse de refroidissement d'une thermistance et, donc, de déséquilibrer le pont.

La tension enregistrée aux bornes du pont est donc fonction de la teneur en acétylène du gaz vecteur et par conséquent de la vitesse de dégagement de l'eau dans la réaction.

Pour que la réponse de l'appareil soit utilisable, il faut que la tension enregistrée soit directement proportionnelle aux quantités d'eau dégagées par unité de temps. Pour cela, il est nécessaire que toute la vapeur d'eau formée se transforme instantanément en acétylène

et que, d'autre part, la tension aux bornes du pont soit proportionnelle aux teneurs en acétylène du gaz vecteur.

A l'instar de KNIGHT et WEISS (71), nous avons utilisé du carbure de calcium de granulation bien définie :

- non retenu par le tamis à maille de 2000 μ
- retenu par le tamis à maille de 1000 μ .

D'autre part, le tube contenant le carbure de calcium est maintenu à une température de 120° par un chauffage électrique et un calorifuge, pour éviter l'adsorption de l'eau sur la chaux formée.

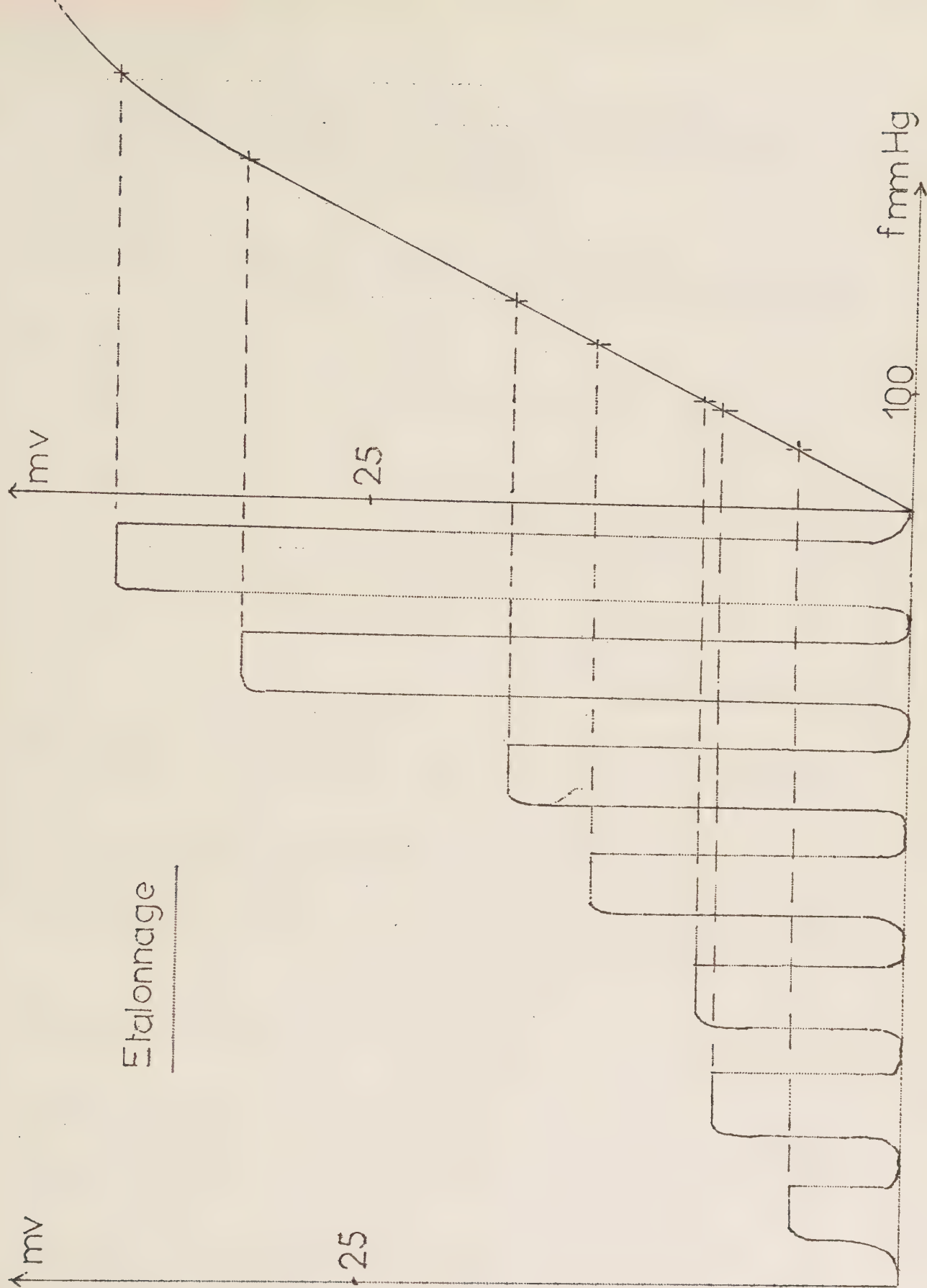
En outre, la tension aux bornes du pont n'est proportionnelle aux teneurs du gaz vecteur en acétylène que si celles-ci sont inférieures à 20 %.

Pour vérifier la proportionnalité de la tension enregistrée au débit de la vapeur d'eau libérée dans la cellule, nous avons remplacé dans cette dernière le tube à polycondensation par un piège de même forme mais garni de nombreuses pointes de Vigreux, placé dans le thermostat à température t_1 . Sur le trajet du gaz vecteur, immédiatement avant la cellule, nous avons placé un compte-bulles à verre fritté, garni d'eau et maintenu à une température $t_2 > t_1$.

Le gaz vecteur se charge, dans le compte-bulles de vapeur d'eau avec une pression partielle égale à la tension de vapeur de l'eau à t_2 ; dans le piège, cette tension est ramenée à sa valeur pour t_1 .

L'étalonnage consiste donc à vérifier la proportionnalité entre la tension de vapeur d'eau à la température t_1 (donnée par les tables) et la tension enregistrée aux bornes du pont.

On trouvera, dans le graphique 3, différentes courbes d'étalonnage, obtenues dans les conditions ci-dessus. On voit les conditions limites d'utilisation de l'appareil dans la partie non linéaire de la courbe.



Graphique III.

E - ETUDE CINETIQUE DE QUELQUES POLYCONDENSATIONS -
RESULTATS OBTENUS.

Les essais effectués ont porté sur différents monomères dont on trouvera les caractéristiques dans le tableau suivant :

Monomère	F
Amino-7 octanoïque	206°
Amino-11 undécanoïque	191°
Amino-12 dodécanoïque	184°
Amino-6 hexanoïque	206°

1° - Mode opératoire.

On place dans le tube à polycondensation, une prise d'essai de monomère (0,5 à 5 g). On referme la cellule, balaye à l'azote (ou H_2) et purge d'air, à deux reprises, par mise sous vide de la cellule.

On fait ensuite circuler le gaz vecteur jusqu'à ce que la tension aux bornes du pont soit stabilisée. On amène cette tension à 0 grâce aux deux boutons de réglage rapide et fin. On constate une légère dérive constante du spot du millivoltmètre dû vraisemblablement à un gradient de température dans la cellule de conductibilité, les deux thermistances n'étant pas rigoureusement identiques.

A l'instant $t = 0$, on plonge la cellule de polycondensation dans le thermostat, et on enregistre simultanément la tension aux bornes du pont et la température de l'échantillon.

Au point de fusion du monomère, on remarque un épaulement à la courbe des températures (en effet, le phénomène de fusion est endothermique) et de même, un épaulement à la courbe des tensions (en effet, l'abaissement de température diminue la vitesse de polycondensation).

Il est à noter, avec de nombreux auteurs, dont GUYOT (33), que la polycondensation débute avant la fusion du monomère, approximativement entre 180 et 190°. Cette valeur n'a pas été déterminée avec précision à cause du gradient de température dans la masse réactionnelle.

On poursuit l'enregistrement jusqu'à ce que la courbe des tensions (I) ait rejoint son asymptote, la ligne de base de l'enregistrement de tension du pont.

2° - Etude des courbes.

Il est bien évident qu'on ne peut utiliser, pour l'étude cinétique de la réaction, que la partie de cette courbe enregistrée à température constante.

Si l'on est resté dans la zone où la tension aux bornes du pont est proportionnelle à la vitesse, on peut intégrer la courbe (I) obtenue entre l'origine et l'asymptote, d'où une courbe intégrale (II).

La courbe étant enregistrée sur papier millimétré, on procède à une intégration graphique, en comptant les carreaux.

Pour obtenir l'asymptote de la courbe intégrale (II) qui représente la quantité de vapeur d'eau dégagée à l'instant t , on peut avoir recours à deux méthodes :

- Extrapolation graphique de la courbe (I)
- Mesure du degré de polymérisation moyen en nombre du polycondensat, à la fin de l'opération, par dosage des groupements fonctionnels.

On en déduit p , l'état de la réaction au moment où on l'a arrêtée, et l'asymptote qui correspond à $p = 1$.

On peut en déduire aussi l'échelle exacte des ordonnées pour la courbe (I), enregistrée directement.

En effet, la surface délimitée par la courbe (I), la ligne de base et les droites $t = 0$ et $t = t_f$ (arrêt de l'expérience) doit être proportionnelle à la quantité totale d'eau dégagée à l'instant t_f .

La tension enregistrée aux bornes du pont représente donc une quantité proportionnelle à :

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = -\frac{dc}{dt}$$

La courbe intégrale (II) de la précédente, représente une grandeur proportionnelle à $c_0 - c$ ou à $(c_0 - c)/c_0$ c'est à dire à p ;

son asymptote représente donc :

$$\begin{array}{l} c \longrightarrow 0 \\ \text{ou } p \longrightarrow 1 \end{array}$$

En prenant pour origine des ordonnées celle de l'asymptote et en retournant l'axe des ordonnées, la même courbe (II) représente alors une grandeur proportionnelle à c ou à c/c_0 c'est à dire $(1-p)$.

Or, on sait que l'ordre de la réaction en supposant, outre l'égale réactivité des groupements fonctionnels, des concentrations égales en extrémités COOH et NH_2 , est défini par :

$$-\frac{dc}{dt} = kc^\alpha \quad (1)$$

où α est l'ordre global expérimental de la réaction et

$$k = A e^{-E/RT} \quad \text{est la constante de vitesse.}$$

L'équation (1) admet une transformée logarithmique linéaire (2) :

$$\log \left(-\frac{dc}{dt} \right) = \alpha \log c + \log k \quad (2)$$

et on a de plus :

$$\log k = -\frac{E}{RT} \log e + \log A \quad (3)$$

Il est donc facile, à partir des courbes (I) et (II) de tracer la transformée logarithmique suivant l'équation (2) : on obtient une courbe (III).

Dans sa partie correspondant à la phase isotherme de la réaction, la courbe (III) est une droite de coefficient angulaire α et d'ordonnée à l'origine $\log k$.

a) Calcul de l'ordre de la réaction.

On voit sur les équations (2) et (3) qu'il est facile de trouver l'ordre α de la réaction, sans même connaître l'échelle des courbes (I) et (II) : c'est la pente de la transformée linéaire.

b) Calcul de l'énergie d'activation.

Pour déterminer l'énergie d'activation E de la réaction, il faut répéter l'opération à deux températures différentes et déterminer dans chaque cas l'échelle exacte des courbes. On en déduit alors les deux ordonnées à l'origine (3) :

$$\log k_1 = -\frac{E}{RT_1} \log e + \log A$$

$$\log k_2 = -\frac{E}{RT_2} \log e + \log A$$

en éliminant A, on obtient :

$$E = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \frac{\log k_2 - \log k_1}{\log e}$$

On trouvera ci-après les courbes obtenues avec les différents aminoacides mis en oeuvre, chaque courbe (I) est suivie de sa courbe intégrale (II) et de la transformée logarithmique (III) avec les valeurs de $\log k$ déduites par extrapolation.

Pour corroborer ces résultats, nous avons effectué des mesures de degré de polymérisation moyen en nombre par dosage des extrémités acides dans l'alcool benzylique selon la méthode de WALTZ et TAYLOR (57).

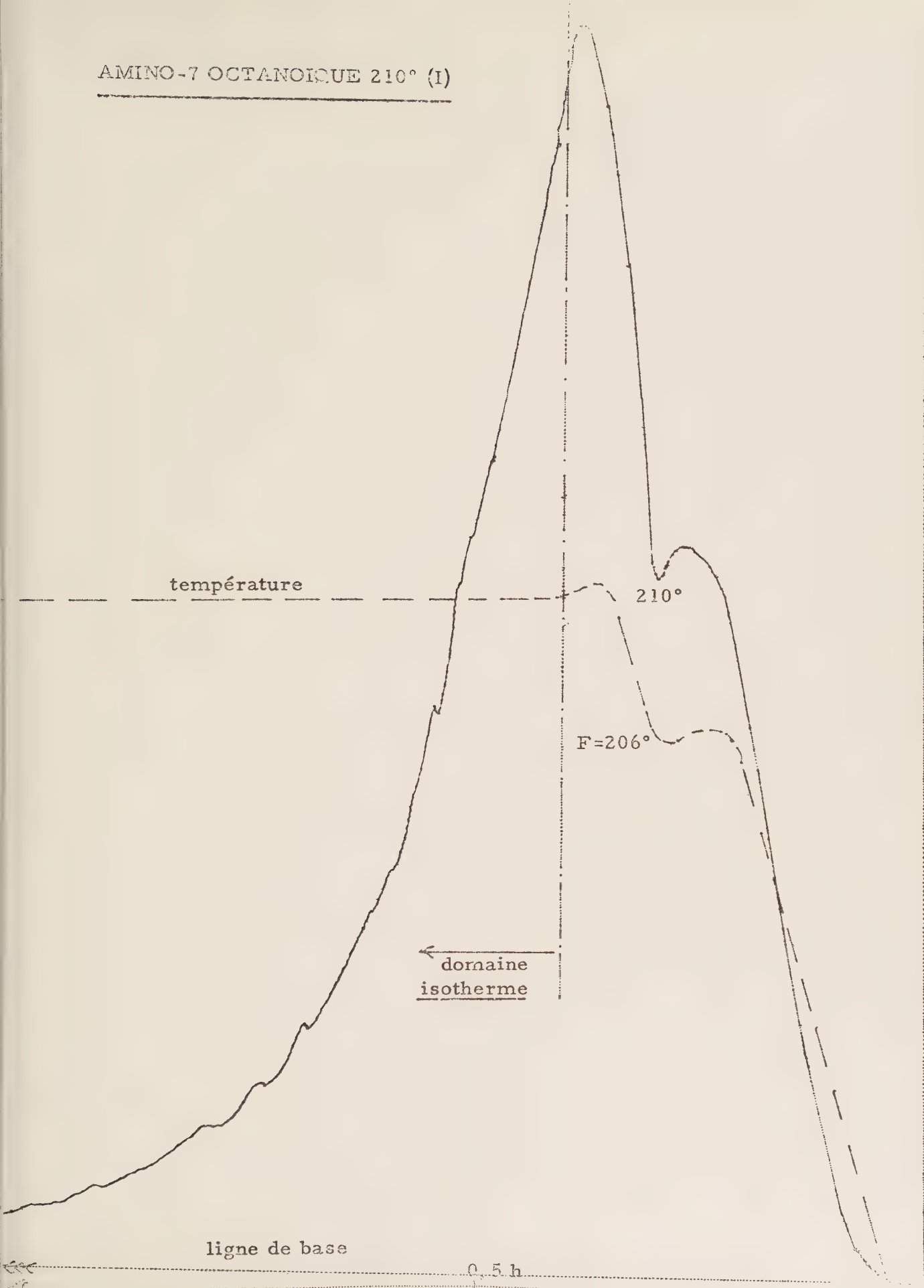
L'origine des temps étant toujours mal définie, les points de la courbe obtenue sont affectés d'une incertitude $\pm t$ pour le temps.

Compte-tenu de cette incertitude, les points que l'on trouve superposés à l'une des courbes (II), obtenue par la méthode de conductibilité thermique, sont en accord avec les valeurs calculées par intégration.

Si l'on trace la courbe $\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$ en fonction du temps, pour des échantillons ayant subi de 20 minutes à 8 heures de polycondensation, suivies du dosage des groupements acides restants, on obtient la courbe (IV).

Cette courbe, semblable à celles qu'a obtenues KHALADJI (48) pour la polycondensation de l' [amino-11₂ ethylthio] -11 undécanoïque à 188 et 200°, nous montre que, jusqu'à des degrés de polymérisation moyens en nombre de 20 à 30, la réaction répond à un ordre inférieur à 2 et qu'au delà $\bar{x}_n$ est linéaire en fonction du temps, ce qui signifie que l'ordre est ⁿ 2.

AMINO-7 OCTANOIQUE 210° (I)



% COOH ayant réagi

AMINO-7 OCTANOIQUE 210° (II)

100

$p = 0,94$

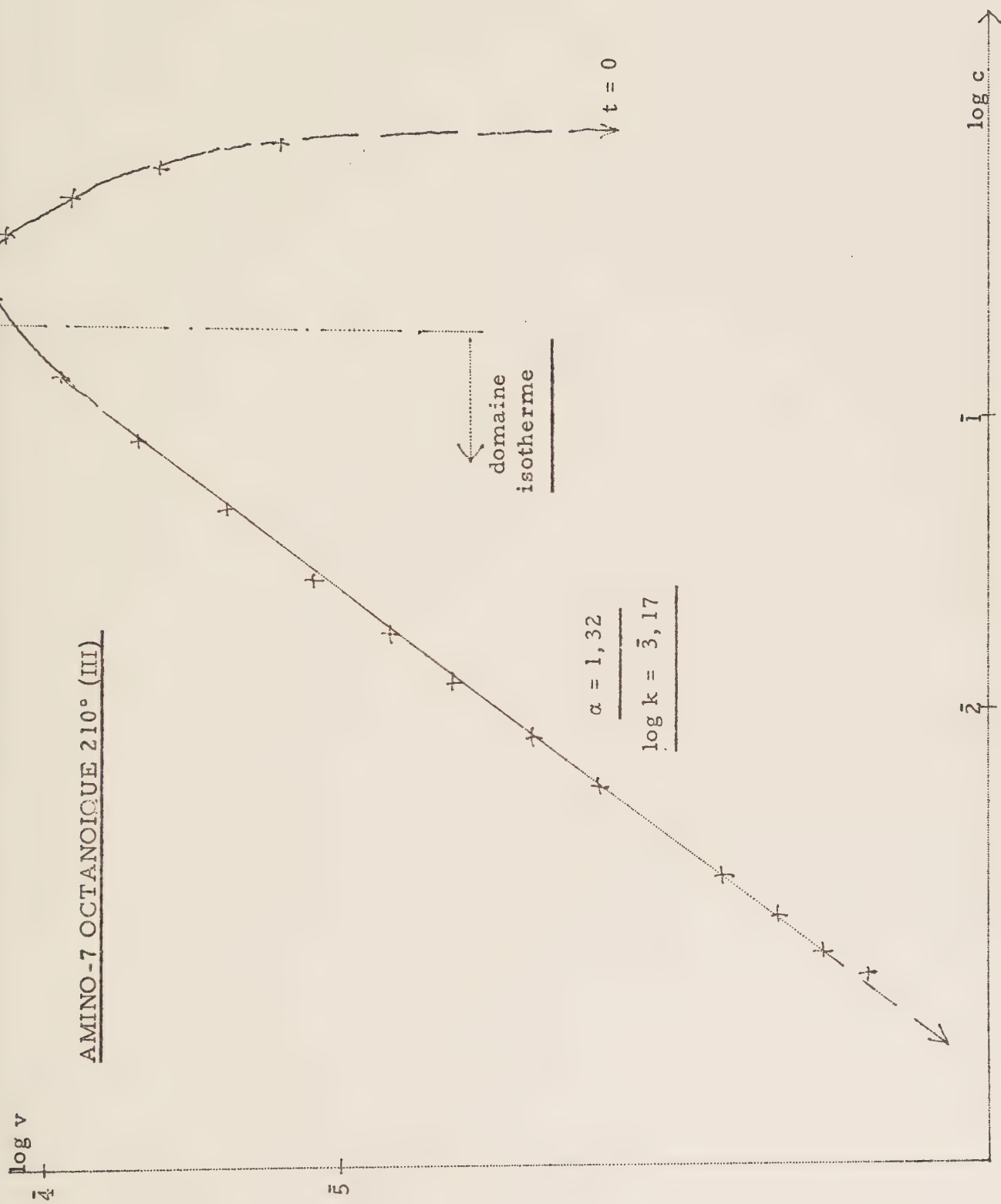
$p = 0,87$

$p = 0,37$

domaine
isotherme

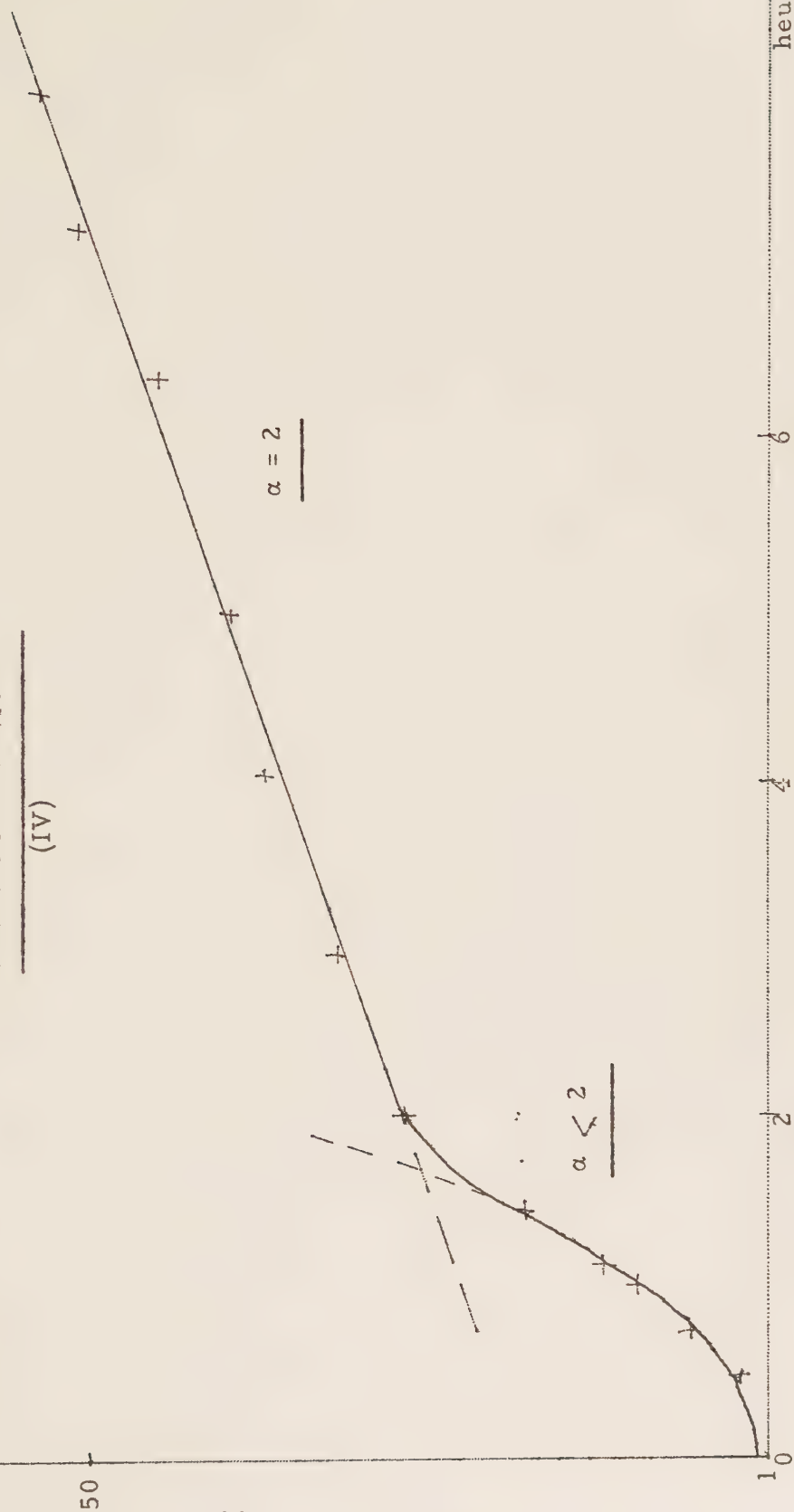
h

AMINO-7 OCTANOIQUE 210° (III)



$$\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$$

AMINO-7 OCTANOIQUE 210°
(IV)



AMINO-7 OCTANOIQUE 205°

(1)

PHASE SOLIDE

température

205°

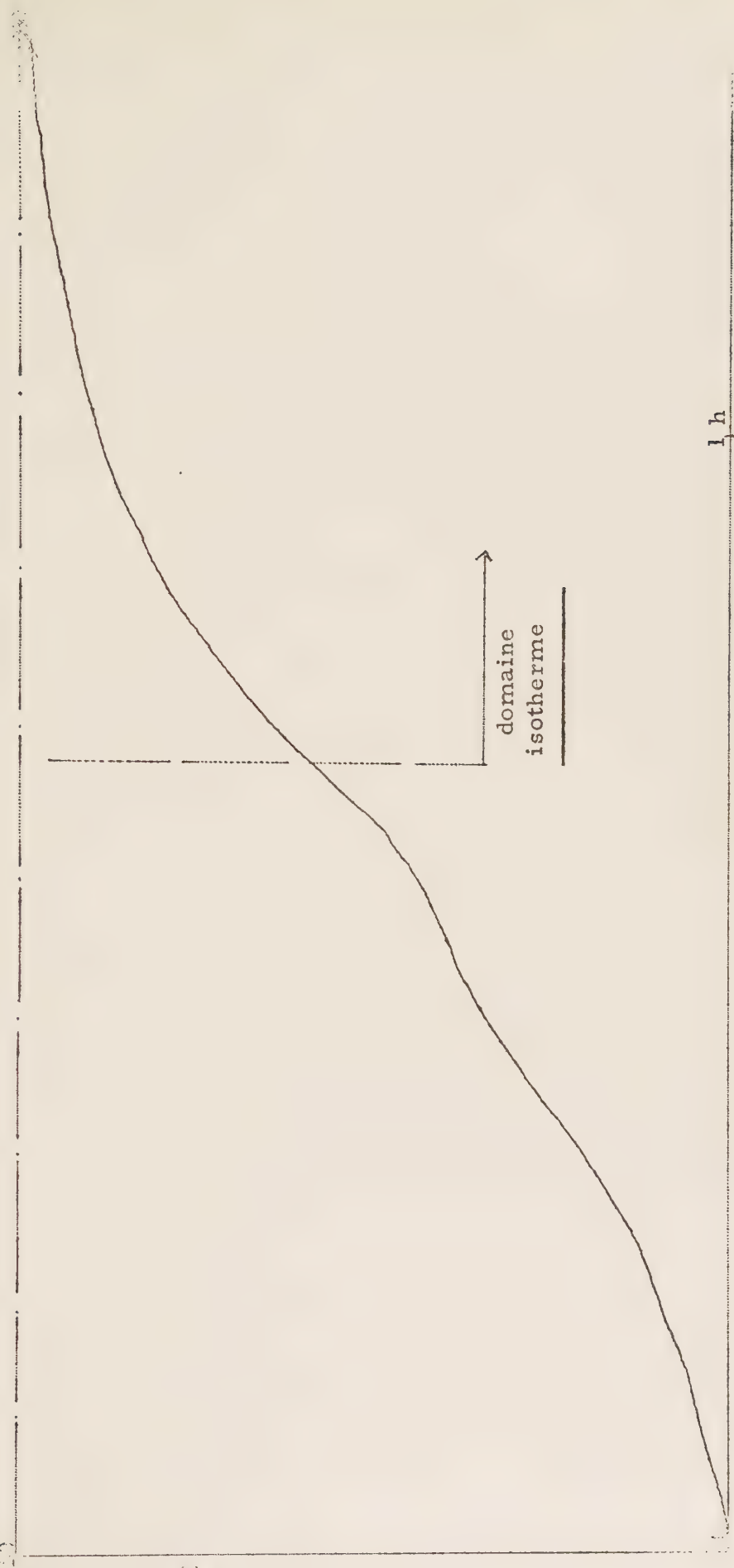
domaine
isotherme

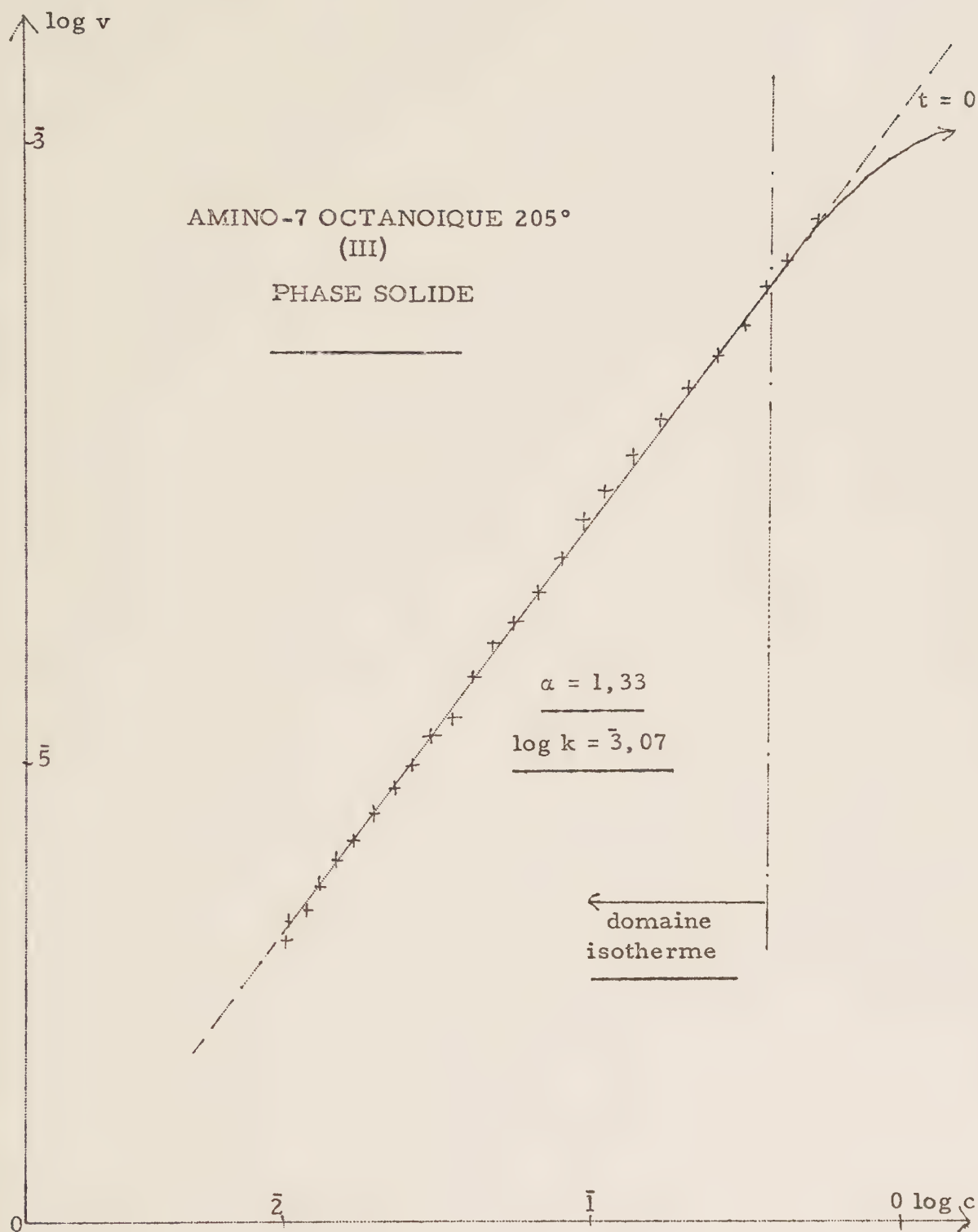
ligne de base

1 h

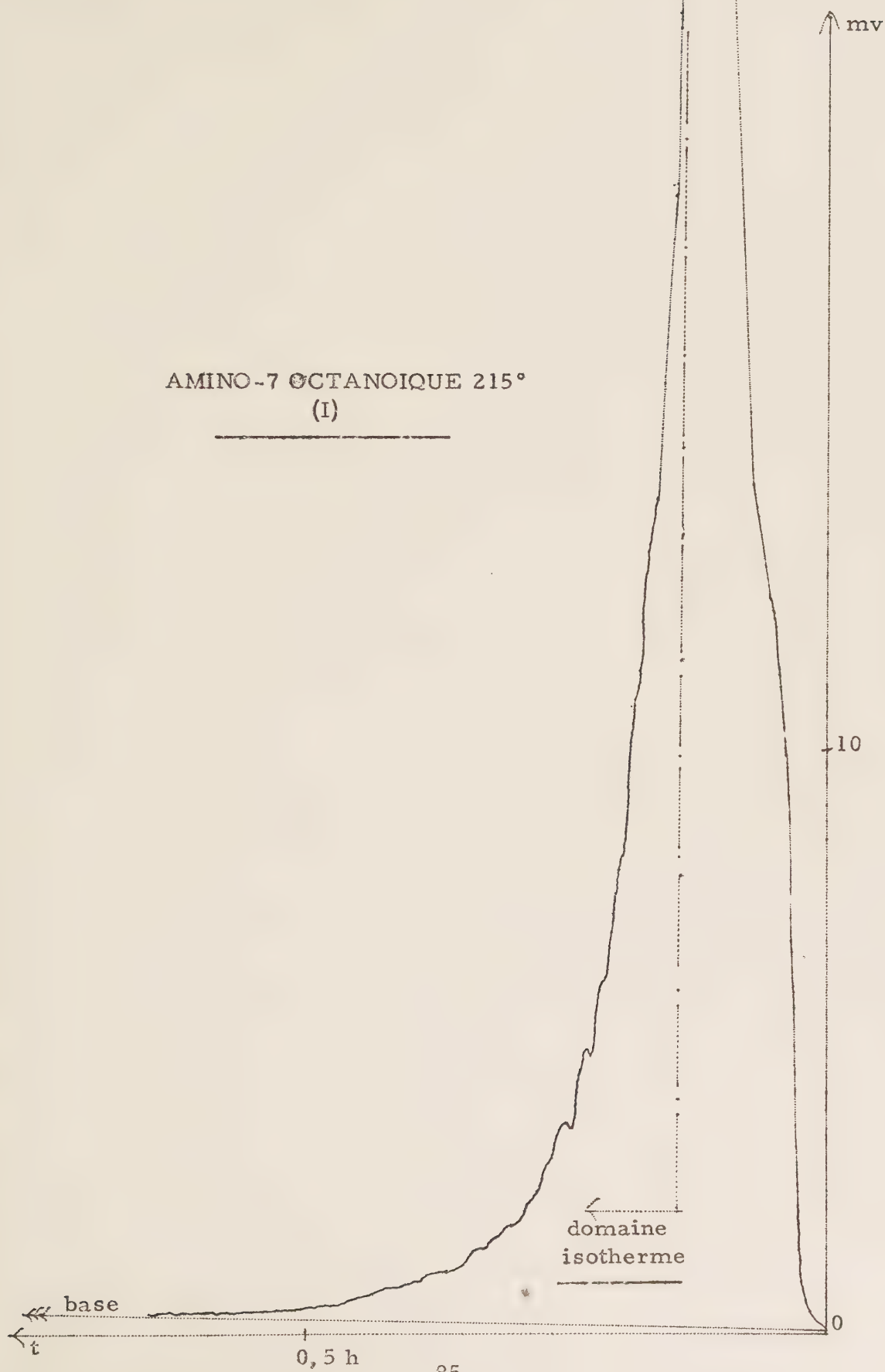
AMINO-7 OCTANOIQUE 205°
(II)

PHASE SOLIDE





AMINO-7 OCTANOIQUE 215°
(I)



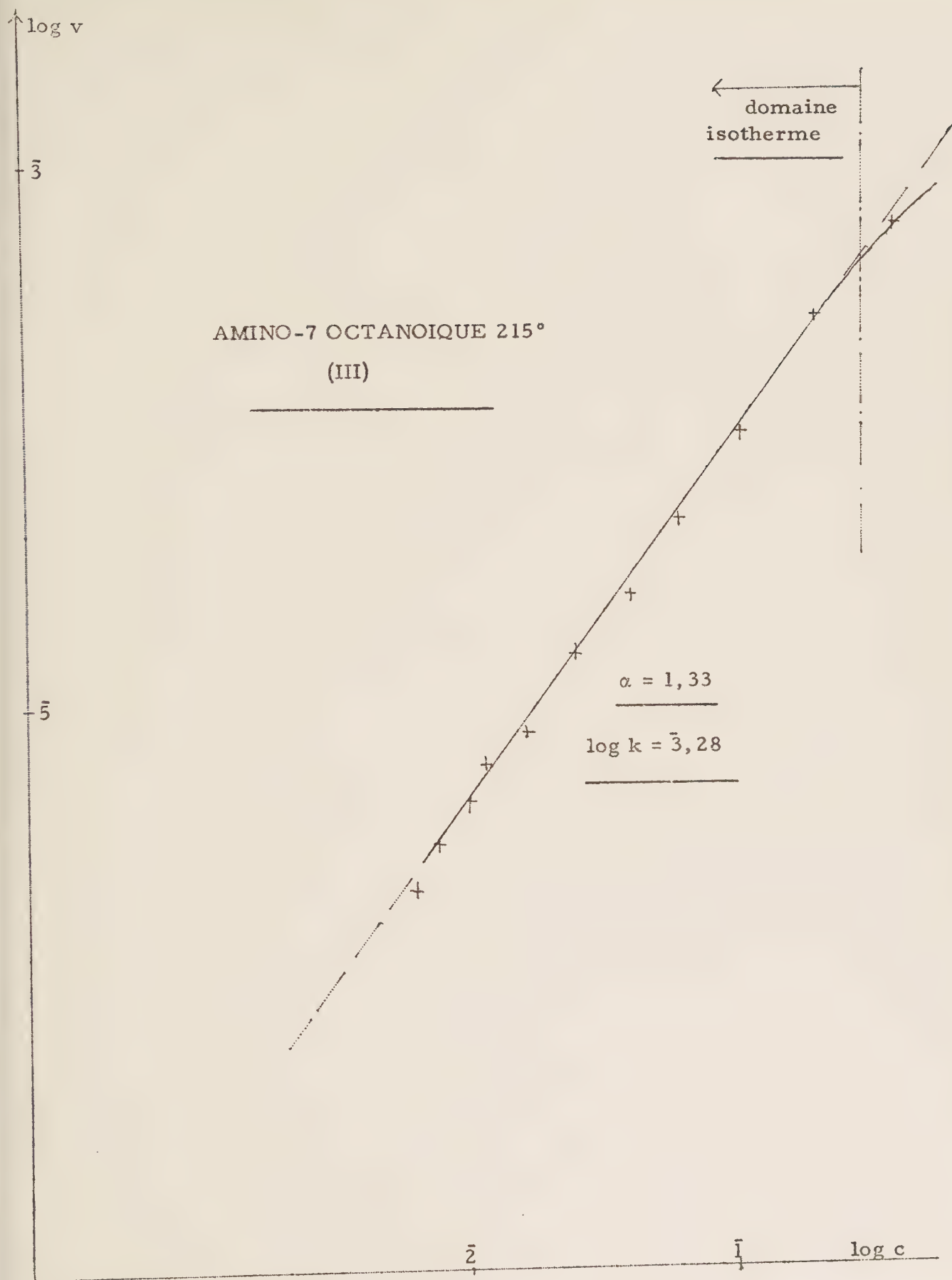
AMINO-7 OCTANOIQUE 215°

(II)

domaine
isotherme

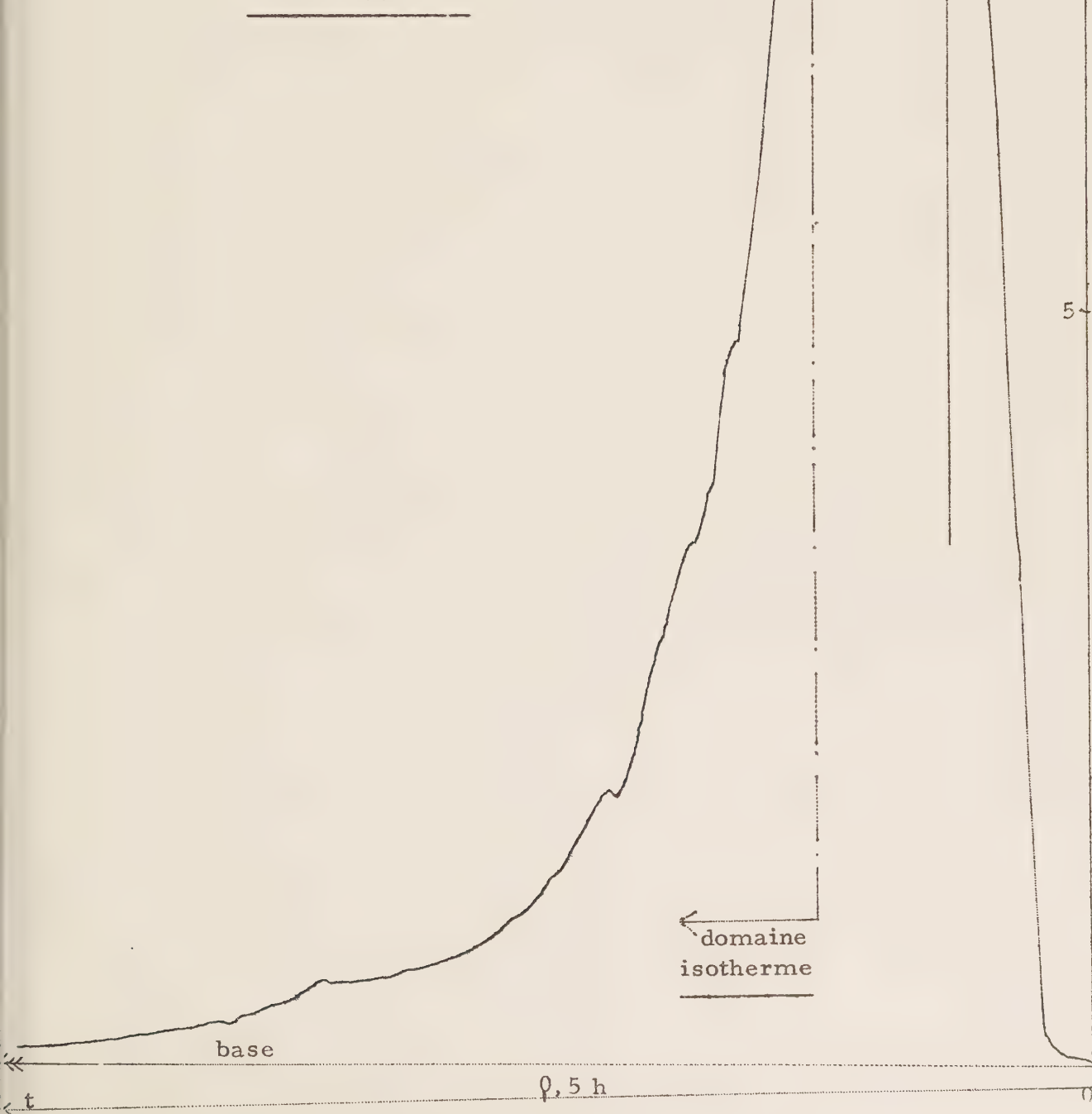
0,5 h

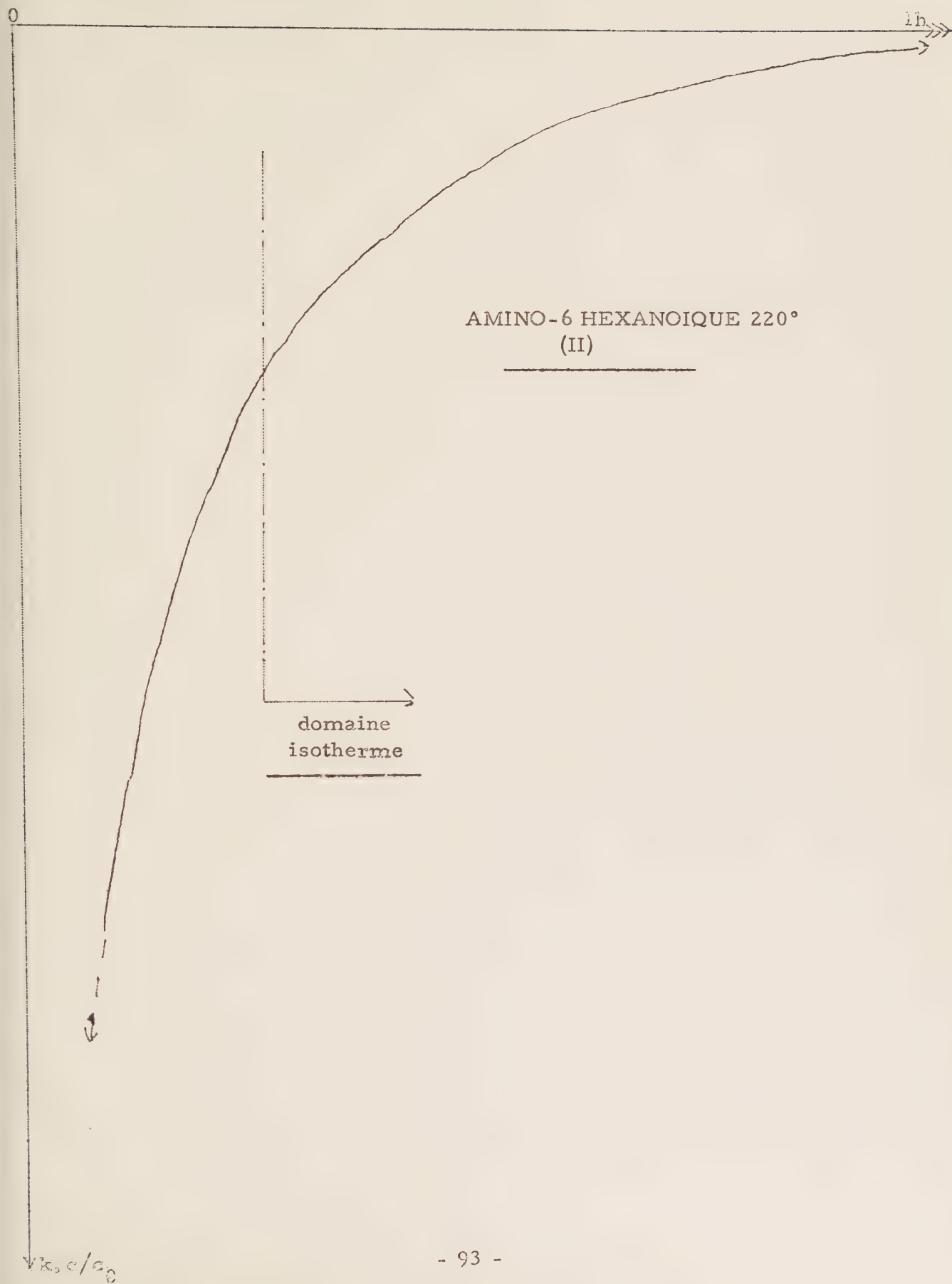
t



AMINO-6 HEXANOIQUE 220°

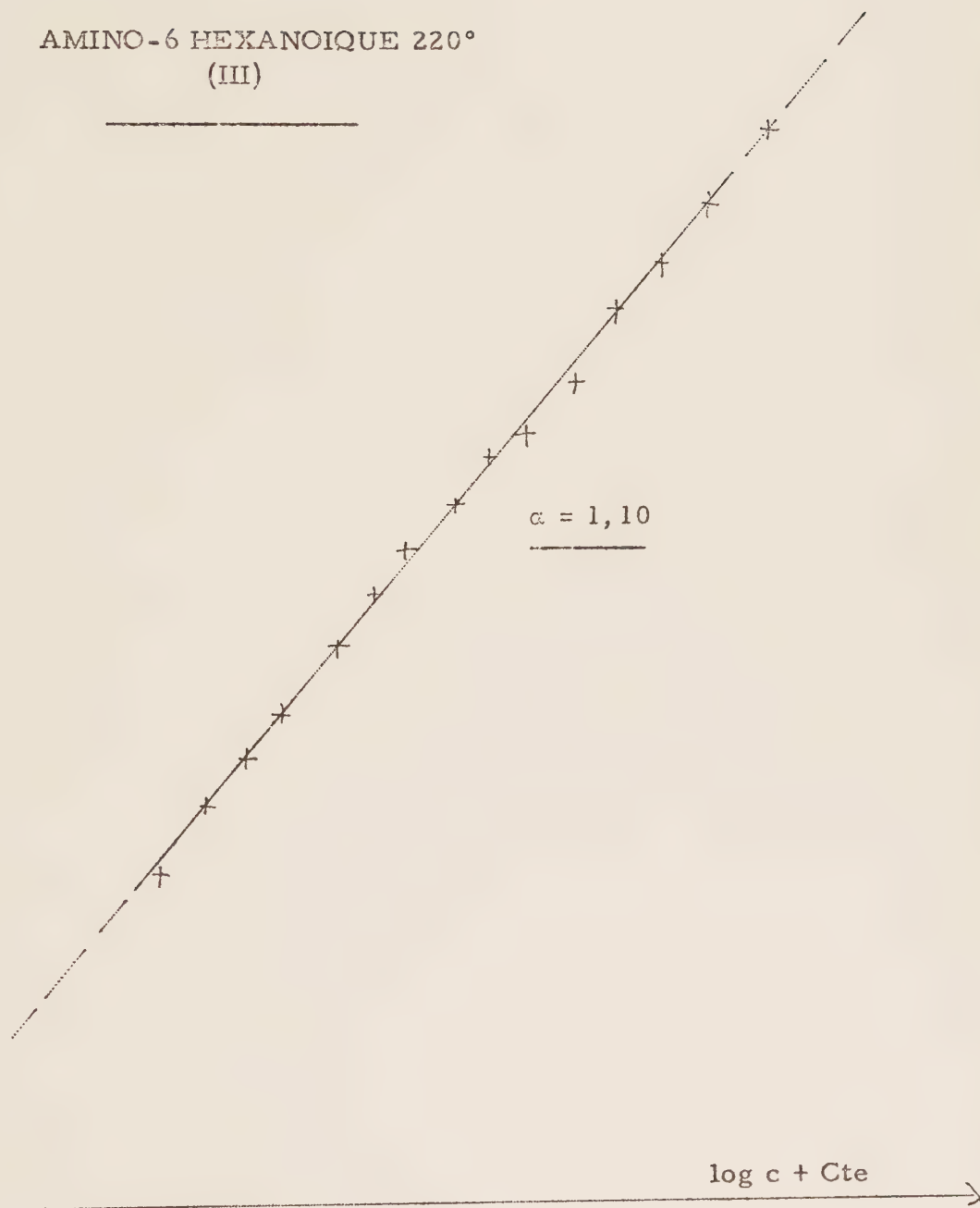
(I)





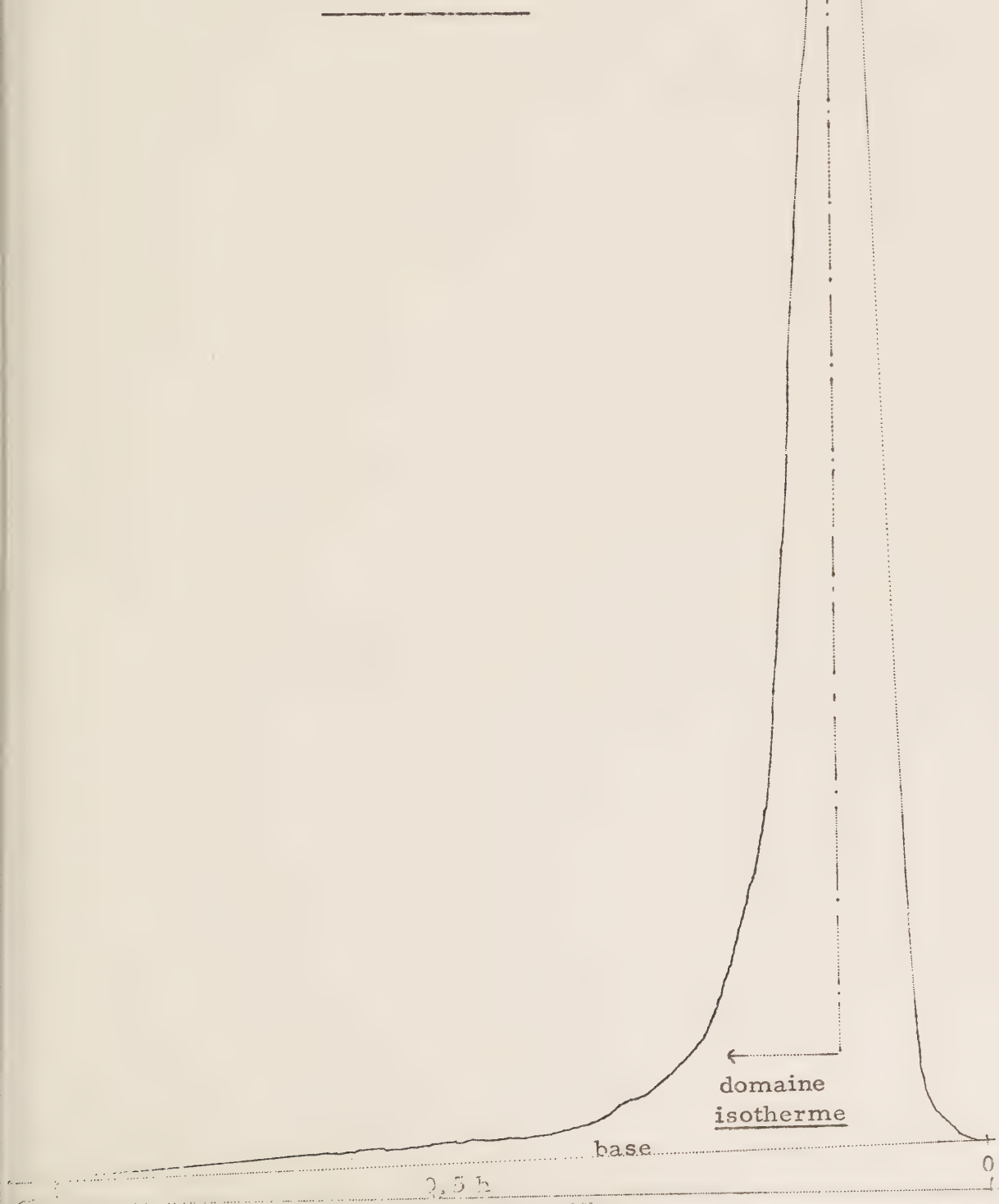
$\log mv + Cte$

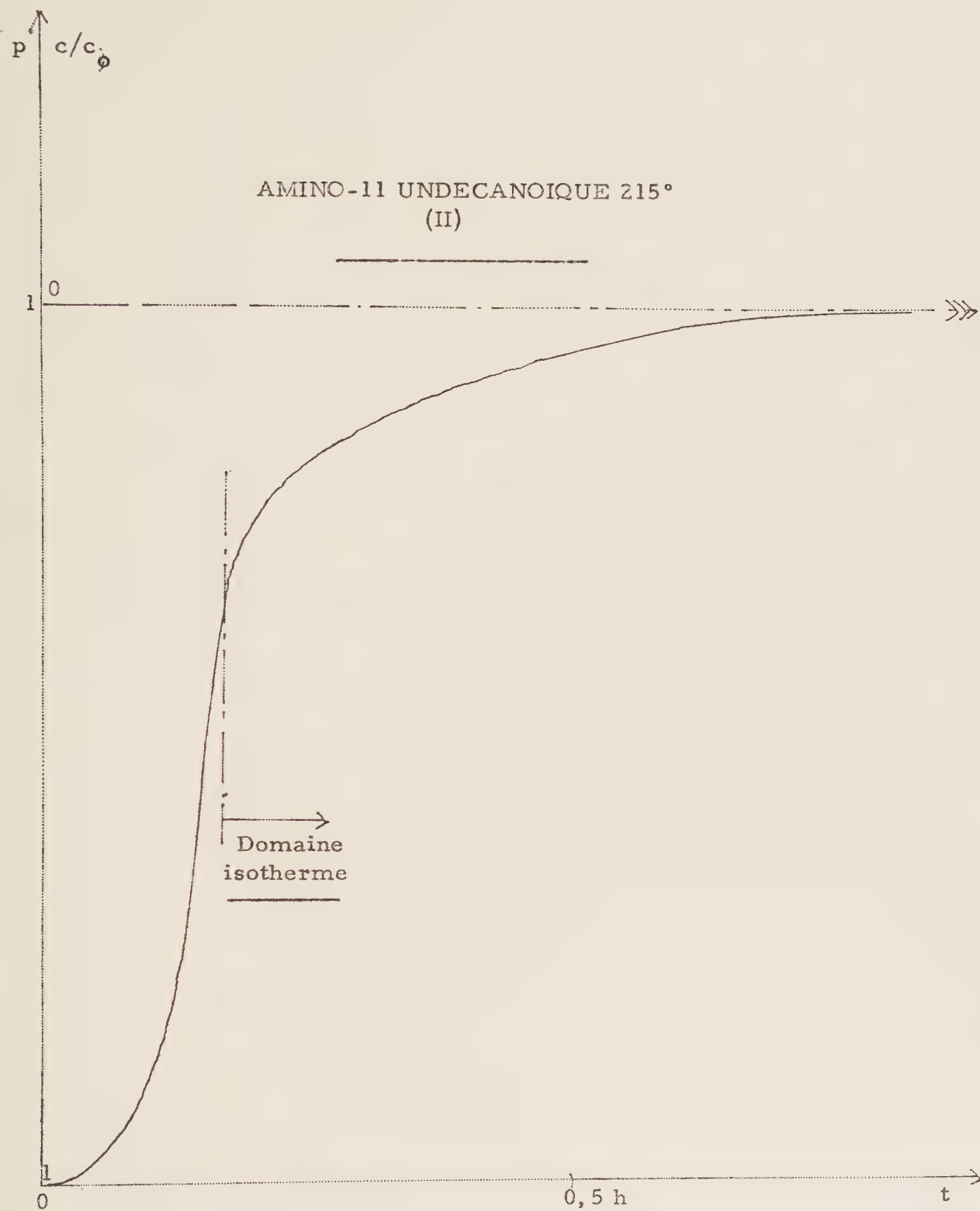
AMINO-6 HEXANOIQUE 220°
(III)

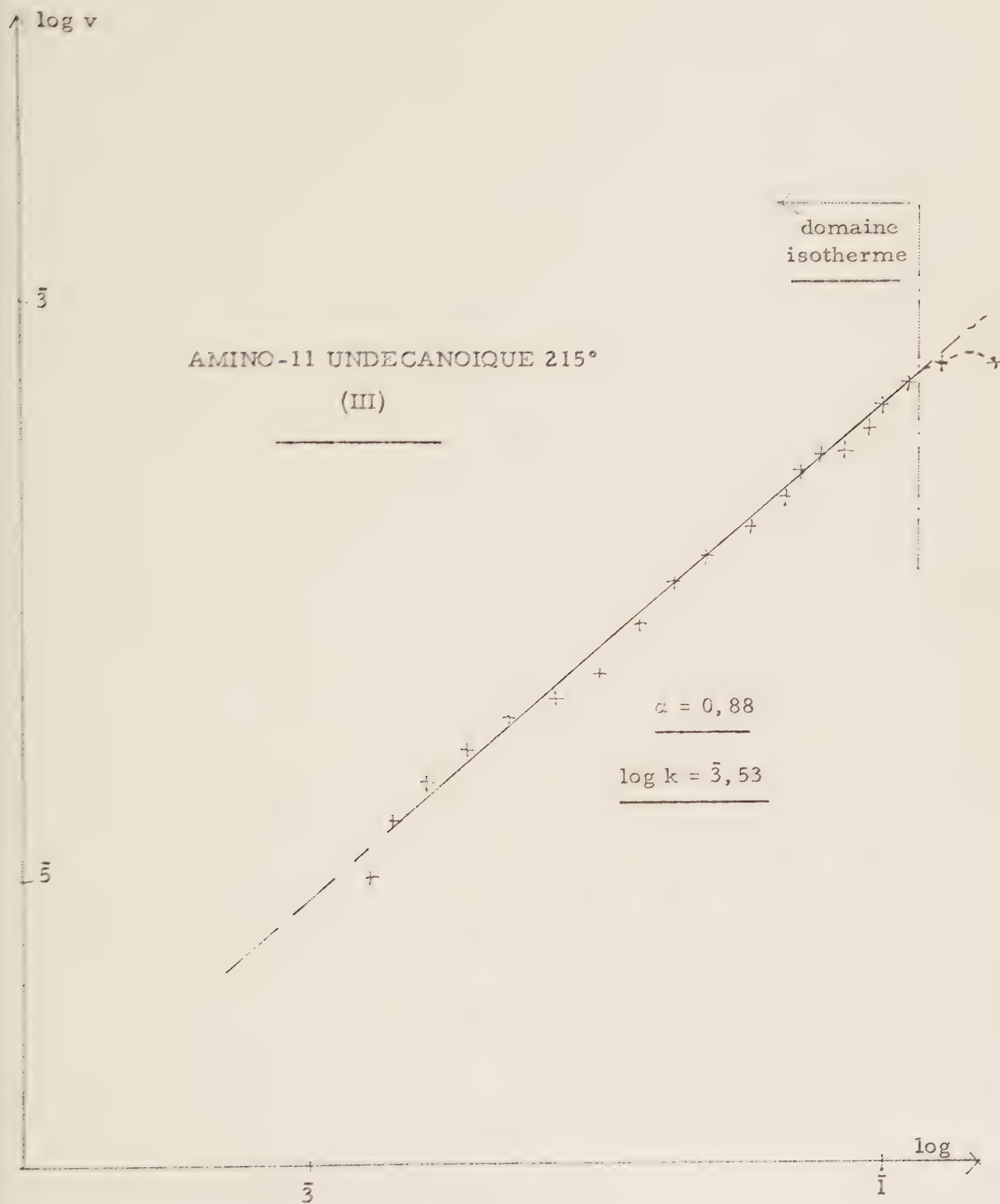


AMINO-11 UNDECANOIQUE 215°

(I)



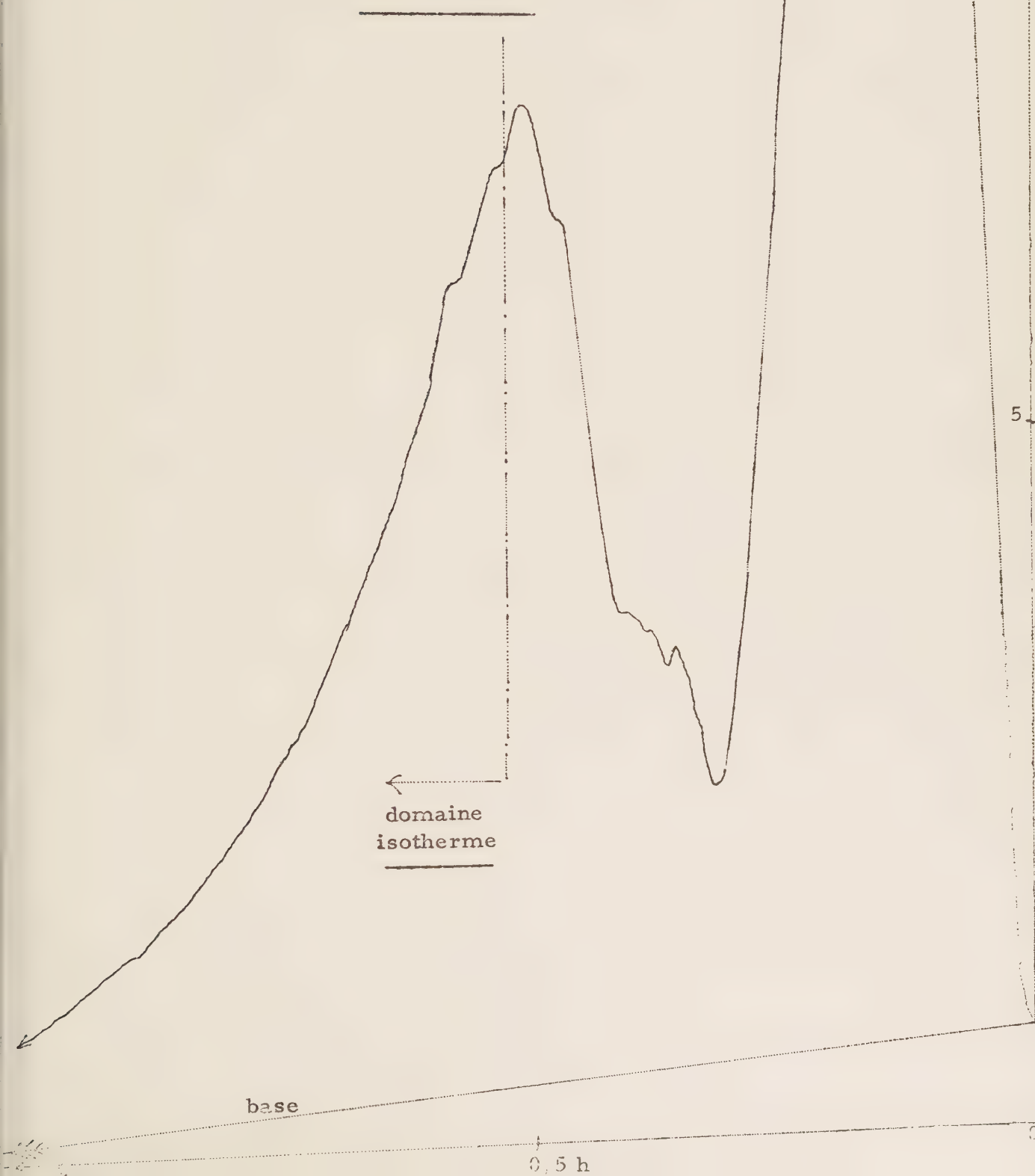


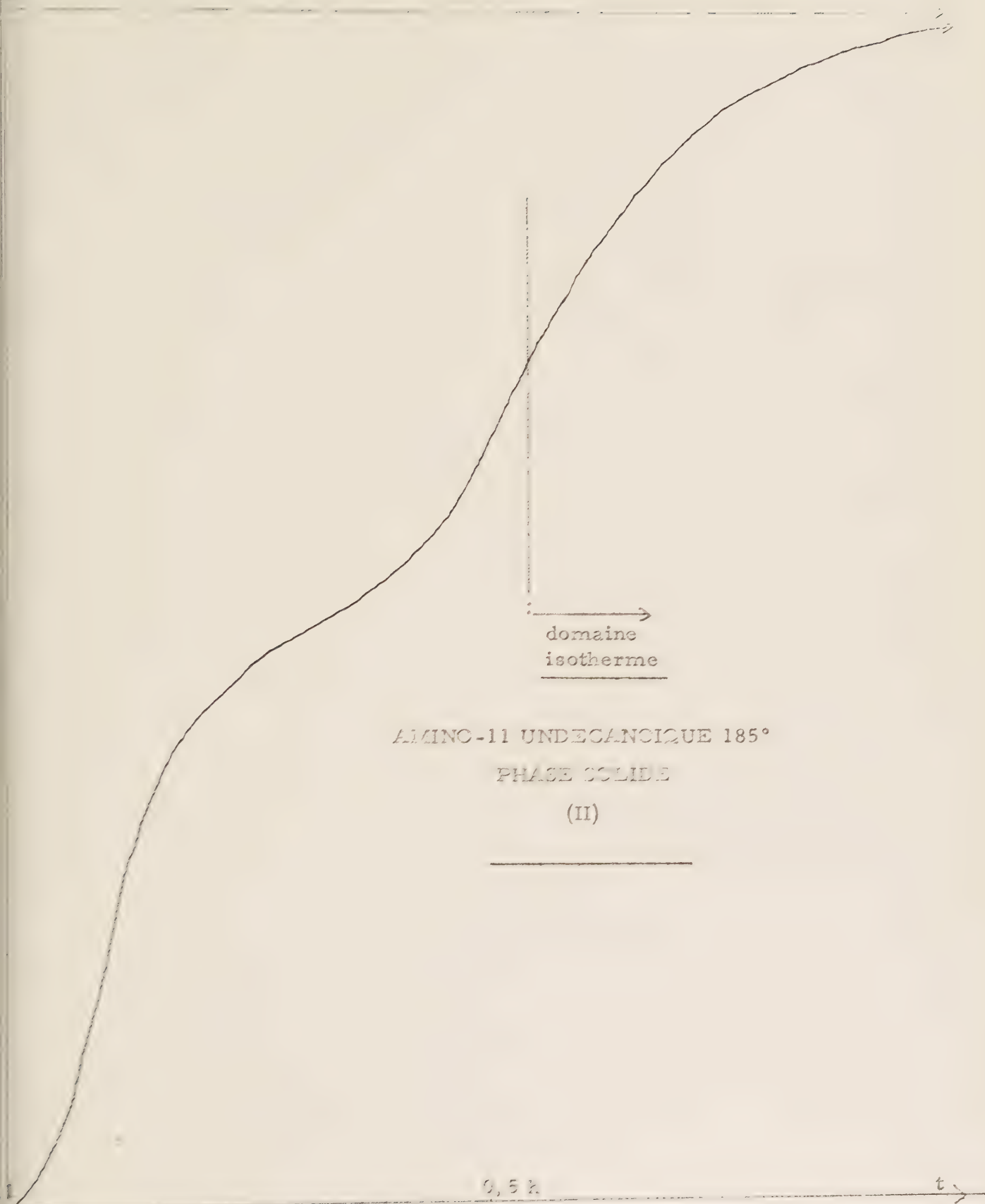


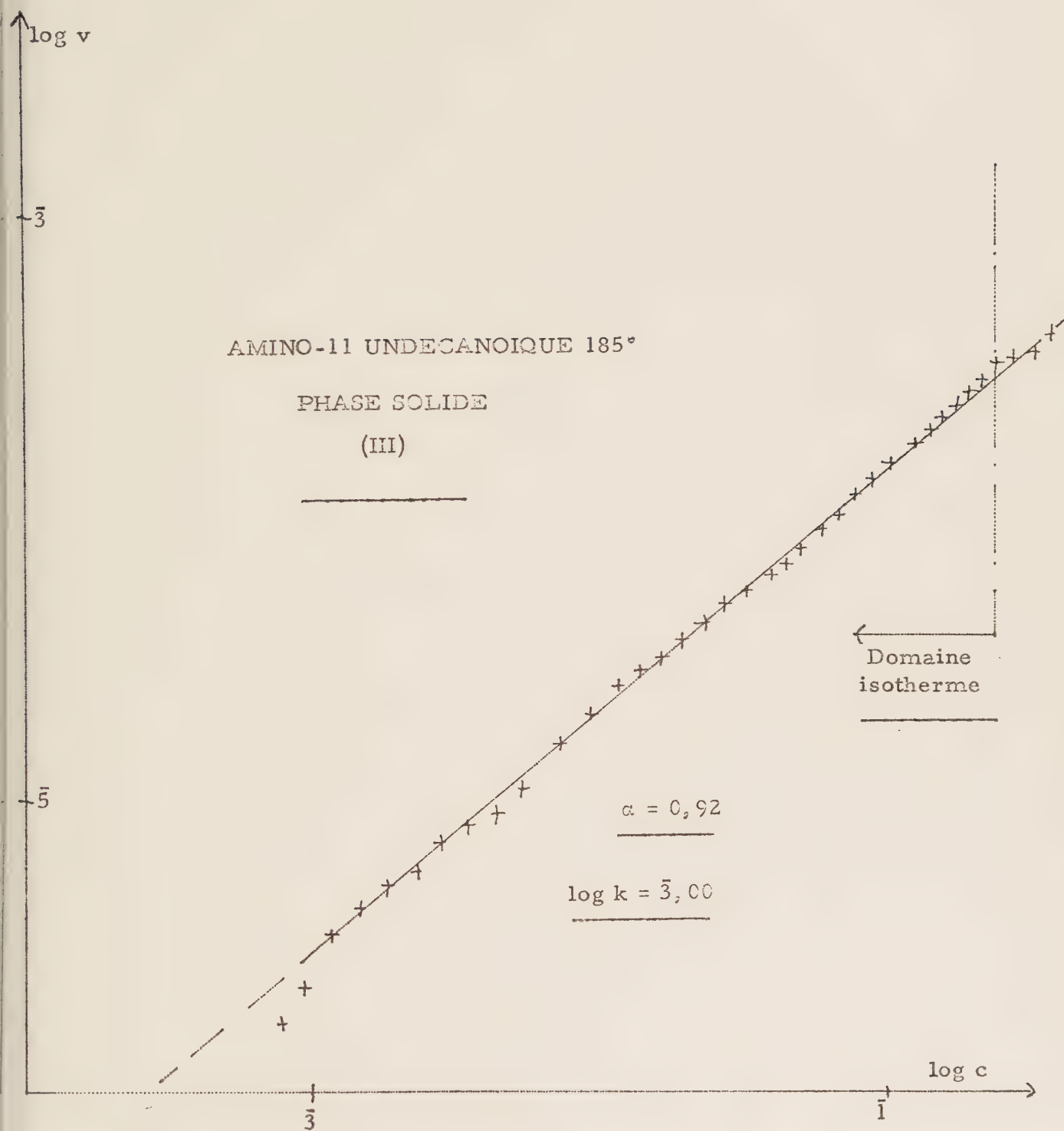
AMINO-11 UNDECANOIQUE 185°

PHASE SOLIDE

(I)

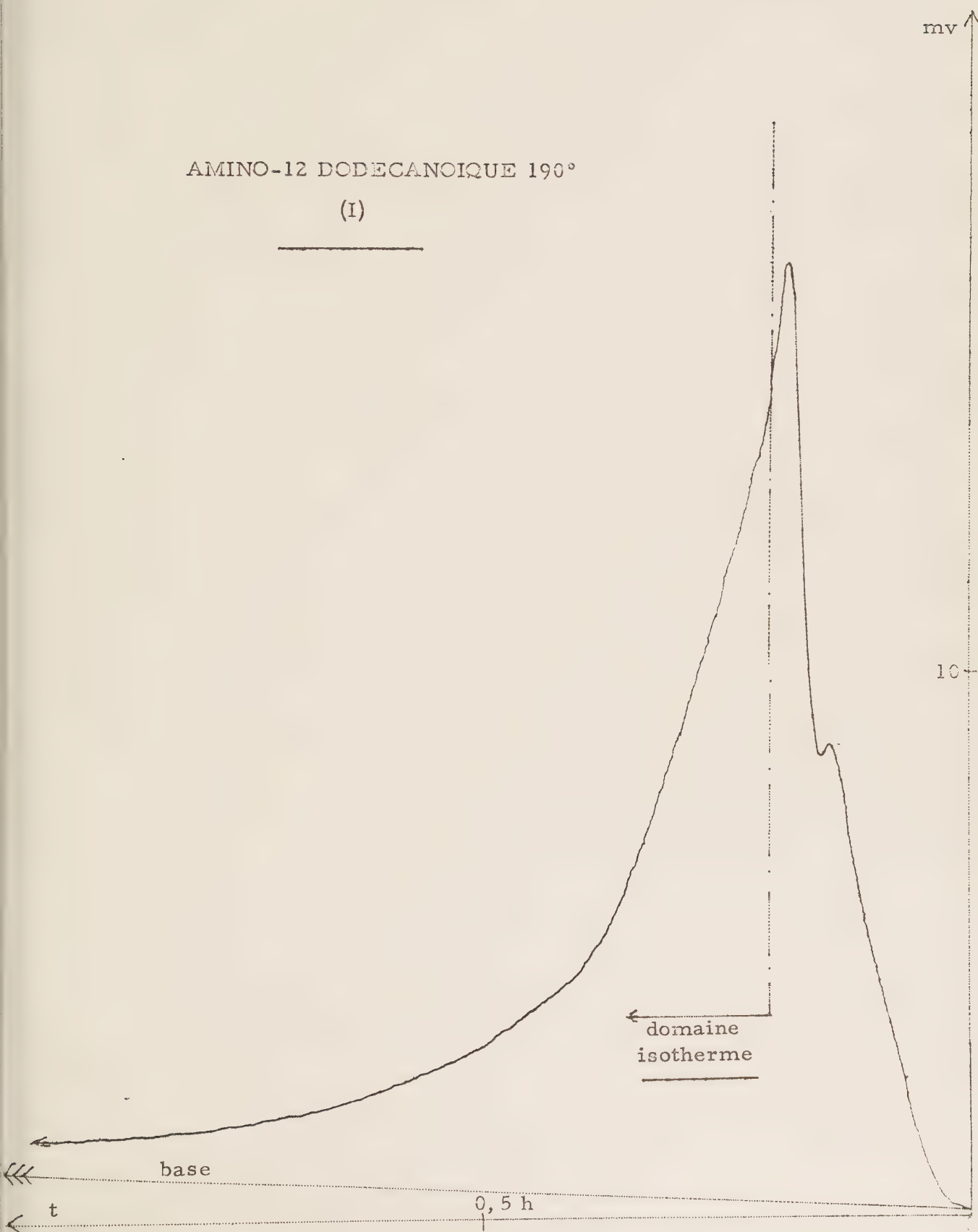


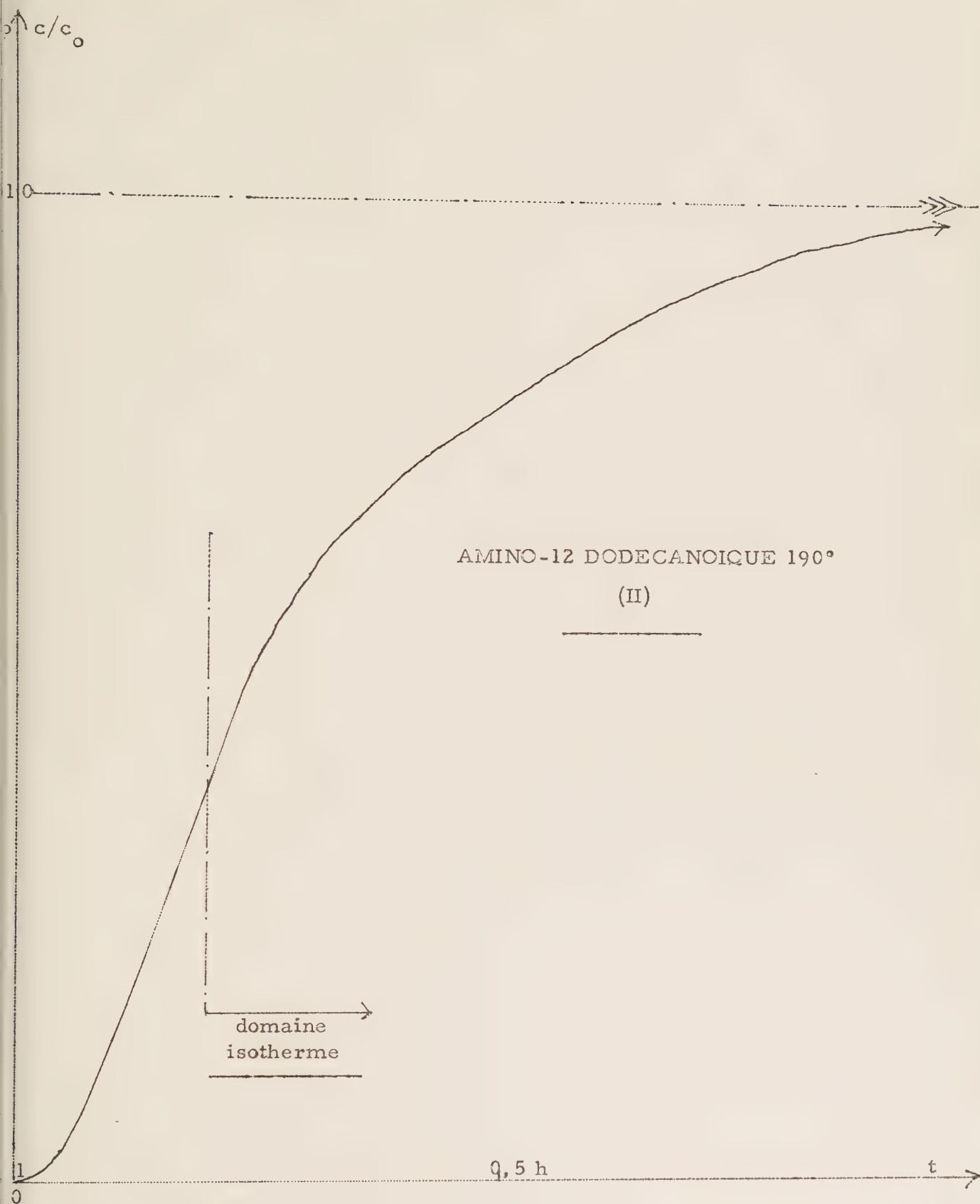


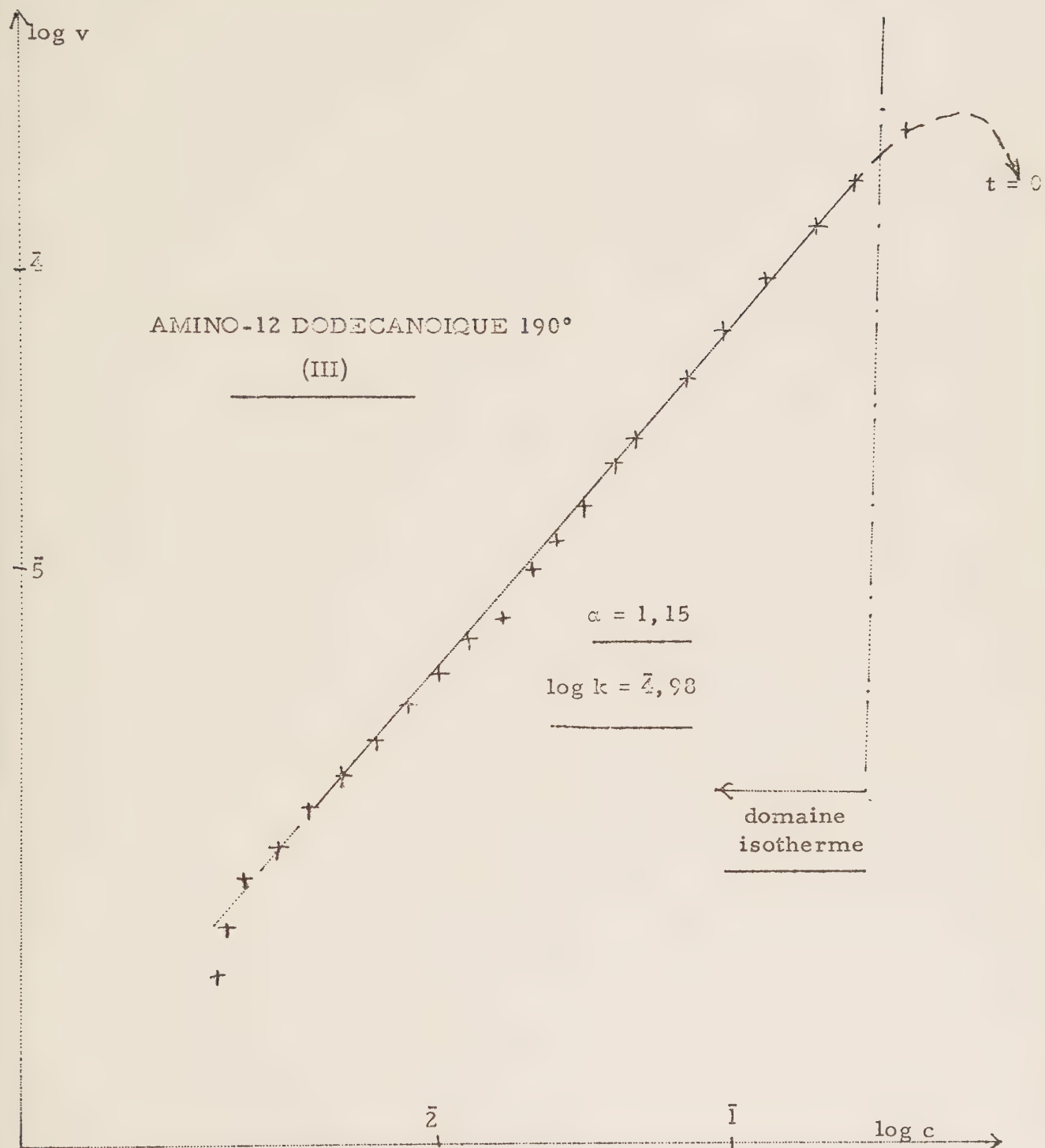


AMINO-12 DODECANOIQUE 190°

(I)

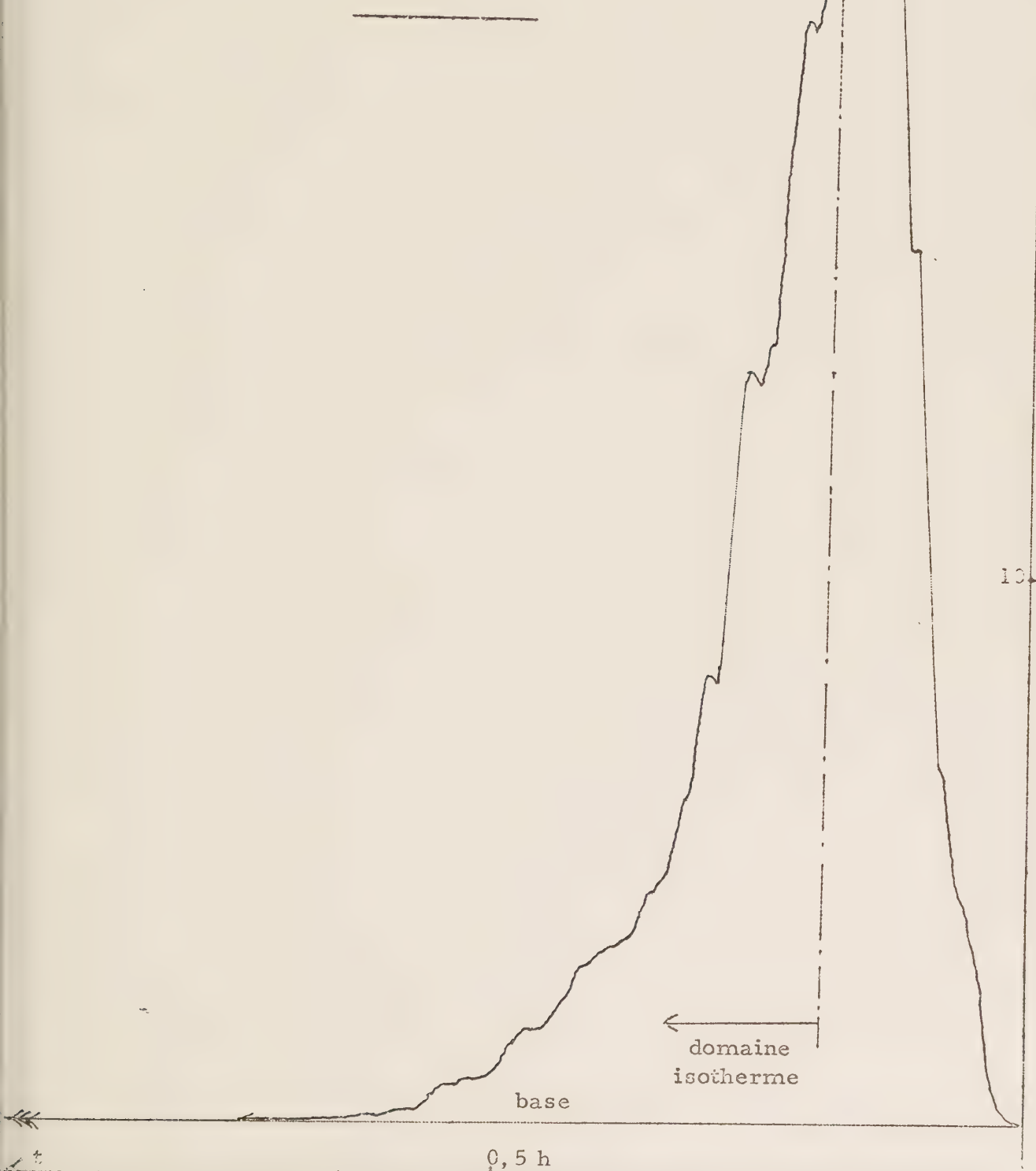






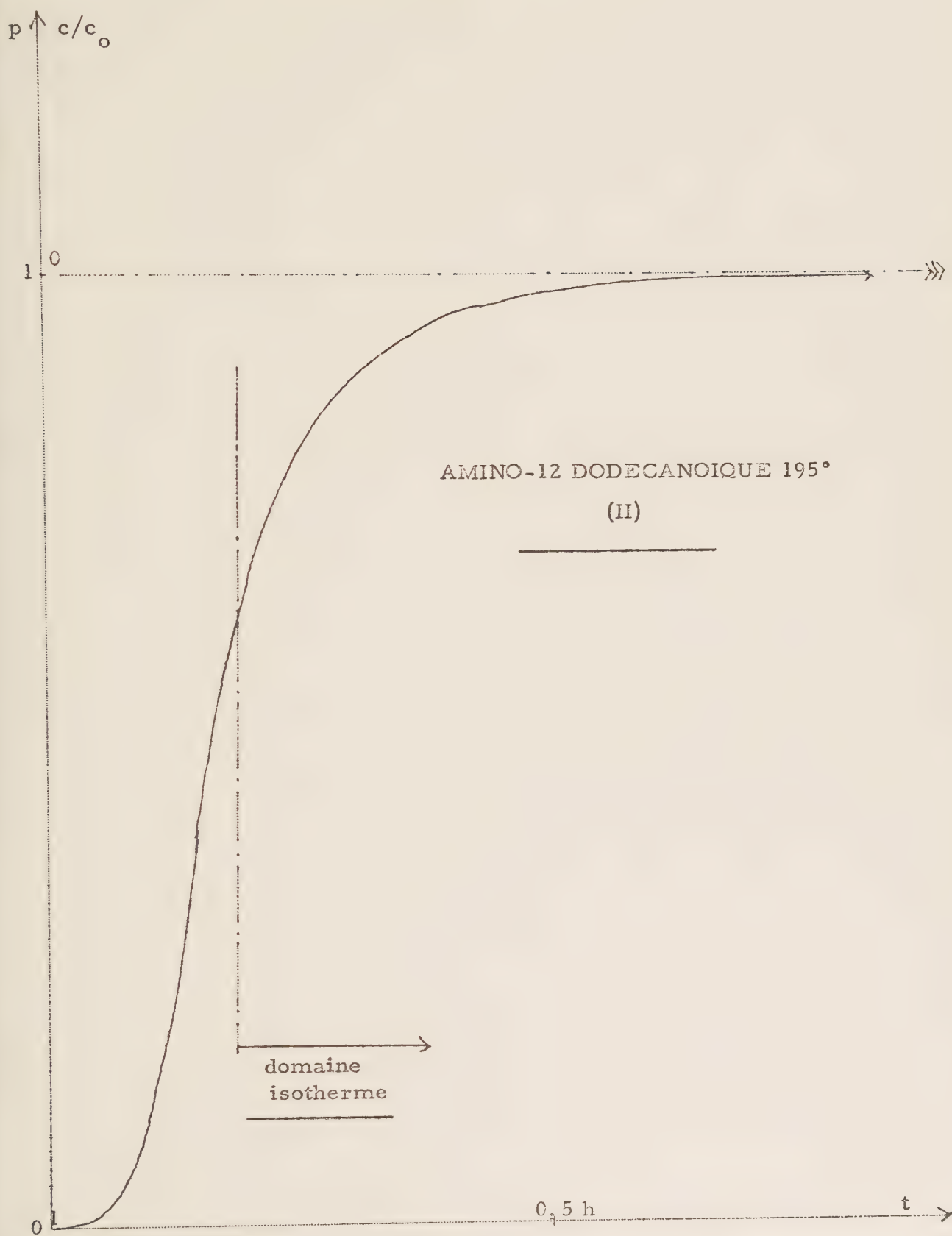
AMINO-12 DODECANOIQUE 195°

(I)



0,5 h

115 -



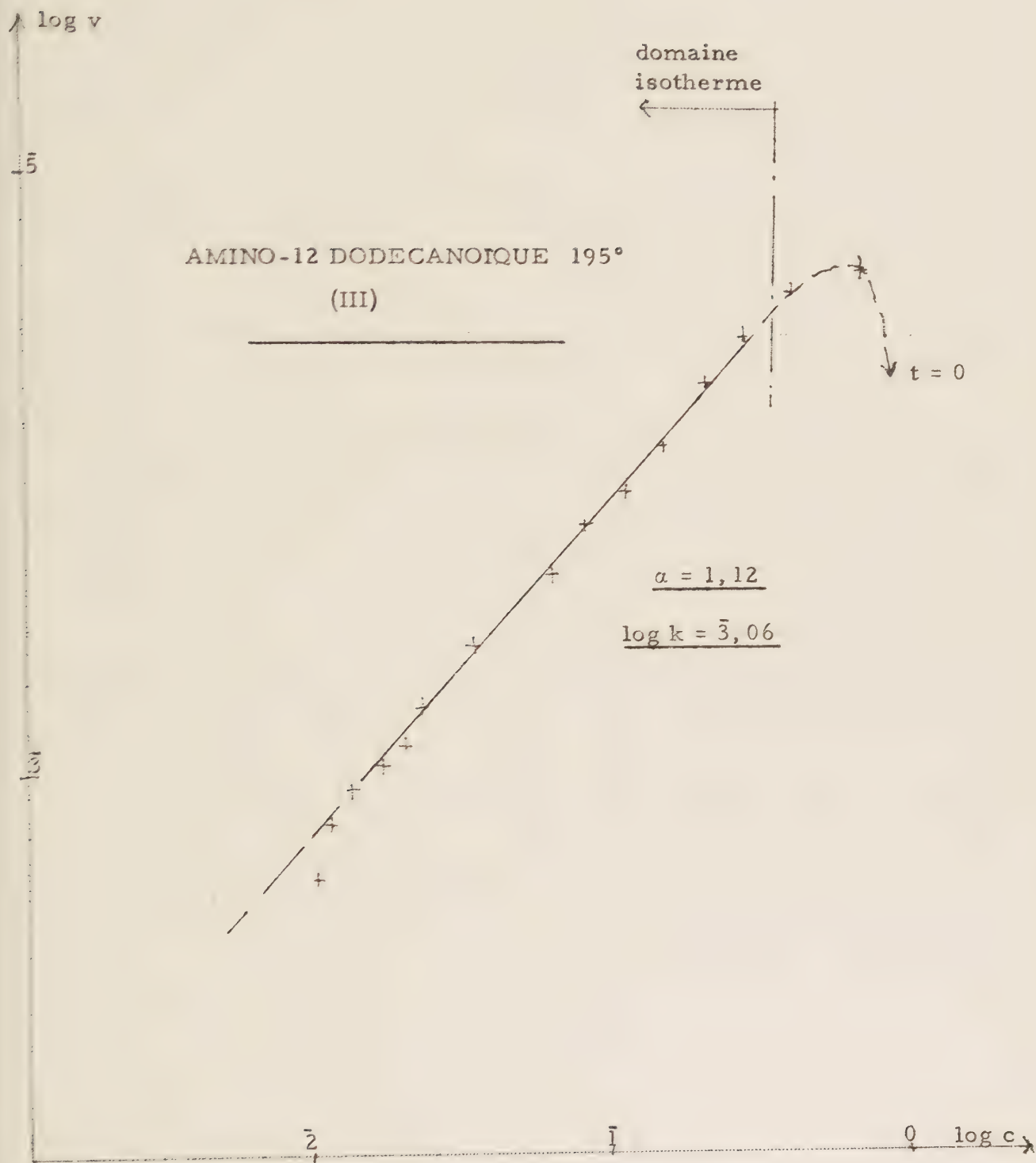


TABLEAU II .

RESULTATS OBTENUS
A PARTIR DES COURBES CI-DESSUS.

Monomère	Température de polycondensation	Ordre	Log k	E kcal/mole
Amino-7 octanoïque	210	1,32	$\bar{3},17$)	23
Amino-7 octanoïque	205	1,33	$\bar{3},07$)	
Amino-7 octanoïque	215	1,33	$\bar{3},28$)	
Amino-6 hexanoïque	220	1,10	-	-
Amino-11 undécanoïque	185	0,92	$\bar{3},00$)	19
Amino-11 undécanoïque	215	0,88	$\bar{3},53$)	
Amino-12 dodécanoïque	195	1,12	$\bar{3},06$)	16
Amino-12 dodécanoïque	190	1,15	$\bar{4},98$)	

Les réactions de polycondensation étudiées présentent des ordres expérimentaux voisins de l'unité alors que, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, la plupart des auteurs admettent un ordre théorique 2 pour les polyamidifications. Toutefois, nous avons vu que cette hypothèse ne se vérifiait pas toujours, soit que $1/(1-p)$ ne soit pas proportionnel au temps (GUYOT (33)), soit que les valeurs calculées de la constante de vitesse k varient en fonction du temps, lorsque l'on admet l'ordre 2 (48).

Si l'ordre expérimental et la molécularité (théorique) de la réaction ne coïncident pas, c'est que le schéma bimoléculaire admis généralement ne représente pas exactement le mécanisme de la polyamidification.

Il en est de même, d'après JUNGERS (72) pour les polyesterifications qui, dans leur phase initiale ($\bar{\pi}_n$ inférieur à 10) répondent à l'ordre 2 et ensuite seulement à l'ordre 3.

Pour expliquer ces anomalies, nous noterons que lors de la première phase de la polycondensation, les réactions secondaires de transamidification ne peuvent guère se produire puisque l'on est en présence d'oligomères et même de monomère. Les chaînes de polycondensat, croissant vraisemblablement à partir de points particuliers (impuretés, parois, points chauds), on aboutit à des chaînes dont la répartition n'est pas la plus stable (distribution de FLORY).

Dans une seconde phase interviendraient alors de surcroît, les réactions d'échange qui aboutissent à la répartition théorique, l'ensemble complexe de ces réactions admettant l'ordre 2.

Les valeurs calculées pour l'énergie d'activation de cette première phase de la réaction sont de même ordre que celles données dans la littérature :

GUYOT (33) trouve : $E = 18 \text{ kcal/mole}$ pour l'amino-12
stéarique

$E = 24 \text{ kcal/mole}$ pour l'amino-11
undécanoïque.

TROISIEME PARTIE .

QUELQUES PROPRIETES
DU
POLY(AMINO-7 OCTANOIQUE).

Nous avons étudié ici quelques propriétés d'un polyamide nouveau : le poly(amino-7 octanofque).

Les échantillons étudiés avaient subi 24 heures de polycondensation en masse, sans catalyseur et présentaient des degrés moyenx de polycondensation en nombre de l'ordre de 100.

Le polyamide se présente sous forme d'une masse translucide plus ou moins jaune ou même noire si la température de polycondensation est supérieure à 220°C.

Des essais de microfilature ont pu être effectués à la Société RHODIACETA, grâce à la bienveillance de Messieurs J. CHAMBION et Ch. MERMOUD, ainsi que de leurs collaborateurs.

1° - La microfilature a été possible sans difficultés notables à 185-190°C. Le fil obtenu est fragile et présente d'assez nombreuses hétérogénéités granuleuses.

L'étirage au banc expérimental a été essayé mais l'opération est difficile.

Un court essai a cependant pu être réalisé au taux de 2,5, sur doigt chauffé à 80°C, mais il y a de nombreuses casses.

L'étirage n'est certainement pas complet comme le montre l'examen des propriétés dynamométriques du crin :

- Titre : 14,3 deniers
- Résistance : 1,24 g/denier
- Allongement : 129 %.

2° - Examen aux rayons X (voir figure page 129).

a) Sur un fragment de polymère en plaque, on observe une certaine cristallisation (distances réticulaires de 6,55 à 4,38 Å) qui reste faible par rapport à celle d'un polyamide tel que le Nylon 66, ceci en raison des substituants CH_3 en α des groupements amides.

b) Le fil non étiré présente une organisation structurale sensiblement identique à celle du précédent échantillon.

c) Le fil étiré possède une orientation très faible et non chiffrable (non décelable par biréfringence).

3° - Spectre infra-rouge

L'examen a été fait sur un film préparé à la presse à chaud (voir spectre page 129).

Il confirme la faible cristallinité de l'échantillon (bande à 725 cm^{-1}).

En outre, un épaulement à 3500 cm^{-1} indique qu'une partie des hydrogènes portés par l'azote sont libres, c'est-à-dire ne donnent pas de liaisons hydrogène (voir spectres du monomère et du polyamide page 129).

En résumé, l'échantillon de poly(amino-7 octanoïque) examiné présente une faible aptitude à la cristallisation, ce qui explique les qualités très médiocres des fils obtenus.

4° - Solubilité

Divers essais de dissolution à chaud et à froid ont été effectués sur des échantillons de poly(amino-7 octanoïque).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après :

Solvants essayés	non solvant	gon- flant	solvant à ébul- lition	solvant à froid
Ether de pétrole	x			
Benzène	x			
Ether	x	..		
Acétone		x		
Dioxanne	x			
Chloroforme	x			
Alcool éthylique		x		
Butanol		x		
Alcool benzylique				x
Alcool benzylique - Ethanol (50-50)			x	
Acide acétique		x		
Acide formique			x	
Phénol				x
Crésols				x
Acide sulfurique 40 %			x	
Formamide			x	
Diméthyl-formamide				x
Diméthylsulfoxyde				x

Spectre I.R. N°1:

Amino-7octanoïque



Spectre I.R. N°2:

Poly(amino-7octanoïque)

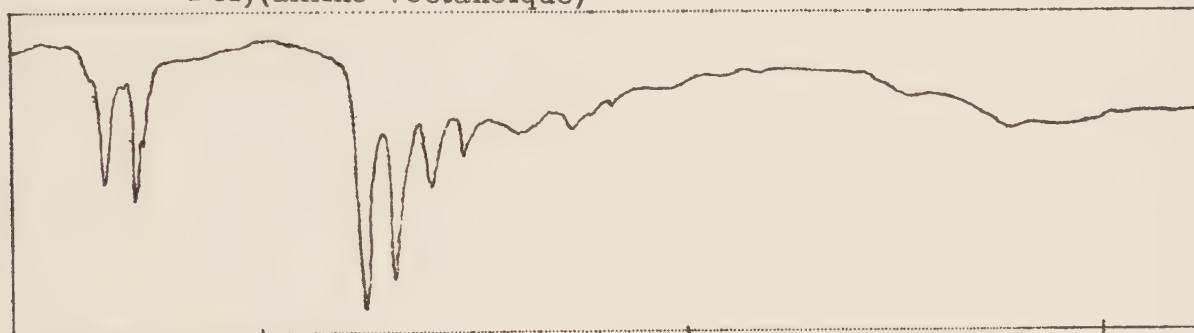
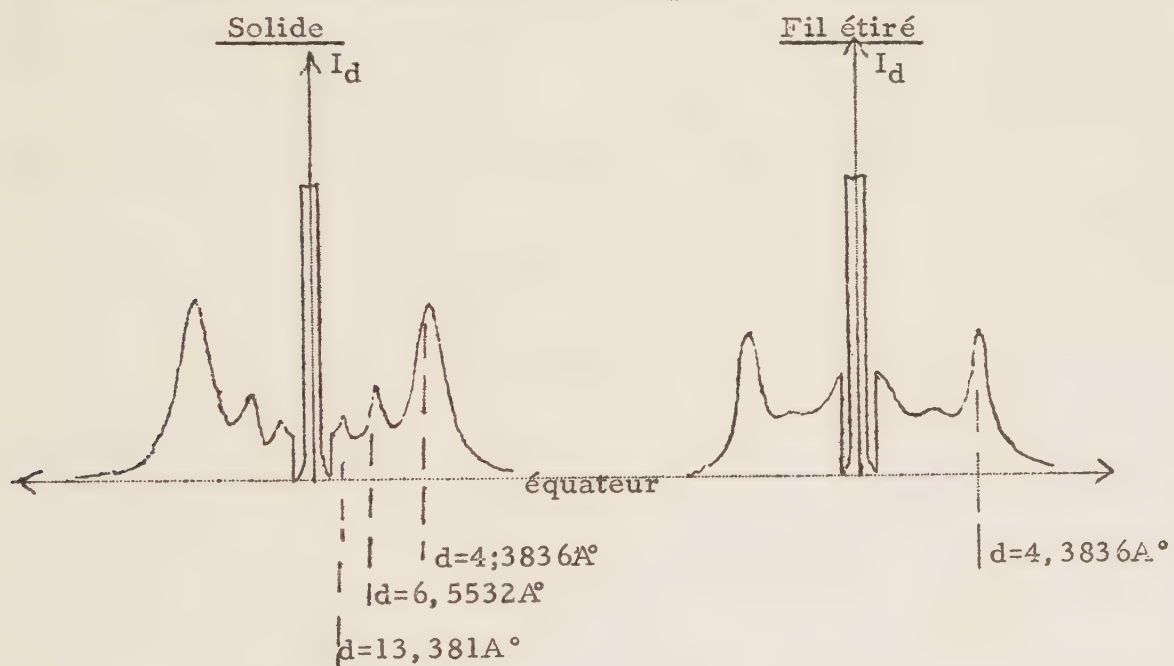


Diagramme dediffraction X

Poly(amino-7octanoïque)



CONCLUSIONS GENERALES.

Des différents résultats obtenus dans ce travail, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° - Les cyclanones peuvent être facilement acylées en α par les anhydrides de monoacides en présence de trifluorure de bore.

Les β -dicétones obtenues sont scindées par les agents alcalins.

L'ouverture du cycle ou la régénération de la cyclanone peuvent intervenir lors du traitement alcalin. Ces deux types de coupure sont fonction de l'ordre du cycle et de l'énolisation possible des β -dicétones dissymétriques.

Les acides cétoniques sont réduits en amino-acides soit directement, soit surtout, par l'intermédiaire de leurs oximes.

2° - Un procédé nouveau d'analyse en continu de l'eau dégagée dans la polycondensation des acides aminés :

- amino-7 octanoïque
- amino-11 undécanoïque
- amino-12 dodécanoïque
- amino-6 hexanoïque

permet de déterminer la vitesse, l'ordre et l'énergie d'activation de la réaction dans sa phase initiale. L'eau produite est transformée en acétylène et la variation de conductibilité thermique du mélange gazeux azote-acétylène est directement enregistrée.

Cette méthode d'étude cinétique montre que la réaction de polycondensation s'effectue en deux stades obéissant à deux ordres différents.

3° . Les diagrammes X et les spectres infra-rouges montrent un degré de cristallinité assez faible pour le poly(amino-7 octanoïque).

Les essais mécaniques et les essais de microfilature prouvent l'influence défavorable du substituant méthyle sur les propriétés physiques du polyamide.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

- 1 - H. MEERWEIN, D. VOSSEN, J. prakt. Chem., 1934, 141, 149.
- 2 - J.T. ADAMS, C.R. HAUSER, J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 284.
- 3 - R.M. MANYICK, F.L. FROSTICK jr., J.J. SANDERSON,
C.R. HAUSER, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 5030.
- 4 - J.T. ADAMS, C.R. HAUSER, J. amer. chem. Soc., 1944, 66, 345.
- 5 - BORSCHE, Ann. Chem., 1910, 377, 70.
- 6 - G. LESER, Ann. Chim. Phys., 1912, 8, 26, 227.
- 7 - J.W. BRÜHL, Ber., 1904, 37, 746.
- 8 - ROBINSON, SEIJO, J. chem. Soc., 1941, p. 582.
- 9 - TINGLE, GORSLINE, Amer. Chem. J., 1908, 40, 46.
TINGLE, GORSLINE, Amer. Chem. J., 1907, 37, 483.
TINGLE, GORSLINE, J. amer. chem. Soc., 1908, 30, 1874.
- 10 - M. LAMANT, O. RIOBE, F. BUSSIÈRE, Bull. Soc. chim.,
1963, 12, 2895.
- 11 - F.L. FROSTICK et coll., Résultats non publiés,
cf. Organic Reactions, 8, 98.
- 12 - A. COMBES, Ann. Chim. Phys., 1887, 12, 219.
- 13 - R.G. PEARSON, E.A. MAYERLE, J. amer. chem. Soc.,
1951, 73, 926.
- 14 - C.R. HAUSER, F.W. SWAMER, B.I. RINGLER,
J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 4023.
- 15 - R.G. PEARSON, A.C. SANNOY, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 931.
- 16 - L. de MOURGUES, V. ROCHINA, Bull. Soc. chim., 1962, p. 729.
- 17 - E.S. GOULD, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, p. 376.
- 19 - M. PEZOLD, R.L. SCHRINEER, J. amer. chem. Soc., 1932, 54, 4707.
- 20 - MIGNONAC, Br. Fr. 529.159.

- 21 - SKITA et KEIL, Ber., 1928, 61, 1458.
- 22 - H. GOLDSCHMIDT, Ber., 1886, 19, 3232.
- 23 - A. WOHL, Bull. Soc. chim., 1935, 2, 2135.
- 24 - C. J. DIPPEL, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1931, 50, 525.
- 25 - A. MAILHE, C. R. Acad. Sci., 1905, 141, 113.
- 26 - G. LESER, C. R. Acad. Sci., 1905, 141, 1032.
- 27 - W. EMERSON, Organic Reactions, 1948, IV, 174.
- 28 - HANFORD (E. I. du PONT de NEMOURS) U. S. P., 1943, 2.312.967.
Chem. Abstr., 1943, 37, p. 5166.
- 29 - HANFORD, WILEY, (E. I. du PONT de NEMOURS) U. S. P.,
1943, n° 2.320.232, Chem. Abstr., 1943, 37, p. 6315.
- 30 - FARLOW, (E. I. du PONT de NEMOURS), U. S. P., 1943,
n° 2.323.806, Chem. Abstr., 1944, 38, p. 119.
- 31 - ROSEMUND, Ber., 1923, 56, 2258.
- 32 - JONES, J. amer. chem. Soc., 1925, 47, 3051.
- 33 - P. GUYOT, Thèse Lyon 1953.
- 34 - H. K. SEN et U. BOSE, J. indian. Chem. Soc., 1927, 4, 61 ;
Chem. Zbl., 1927, 2, 435.
- 35 - W. TREIBS, H. J. NEUPERT, Ann. Chem., 595, p. 219.
- 36 - BEHAL, Ann. Chim., 1900, 20, (7), 419.
- 37 - P. J. FLORY, J. amer. Chem. Soc., 1936, 58, 877.
- 38 - P. J. FLORY, J. chem. Phys., 1943, 11, 521.
- 39 - P. J. FLORY, J. chem. Phys., 1944, 12, 417.
- 40 - K. J. LAIDLER, Chemical Kinetics, N. Y., 1950.
- 41 - P. J. FLORY, J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 3324.
- 42 - P. J. FLORY, J. amer. chem. Soc., 1940, 62, 2261.
- 43 - N. INVANOFF, Bull. Soc. chim., 1950, (5), 17, 347.
- 44 - P. J. FLORY, U. S. P., n° 2.244.192, 1941.
- 45 - J. COLONGE, P. GUYOT, 1951, 233, 1604.
- 46 - G. CHAMPETIER, B. CHAUVEL, M. LAVALOU,
C. R. Acad. Sci., 1961, p. 4081.
- 47 - G. CHAMPETIER, M. LAVALOU, J. P. PIED,
Bull. Soc. chim., 1958, p. 708.

- 48 - J. KHALADJI, Thèse Paris 1955.
- 49 - M.J. BRUBAKER, D.D. COFFMAN, F.C. McGREW,
U.S.P., n° 2.339.237, 1944.
- 50 - L.F. BESTE, R.C. HOUTZ, J. Polymer. Sci., 1952, 8, 395.
- 51 - A. MATTHES, J. prakt. Chem., 1943, 162, 245.
- 52 - P. VALLET, Thèse Paris, 1936.
- 53 - P. CHEVENARD, X. WACHE, R. de la TULLAYE,
Bull. Soc. chim., 1944, 11, 43.
- 54 - R. DIAMANT, Bull. Soc. chim., 1961, 28, 624.
- 55 - J. BREFORT, Bull. Soc. chim., 1949, 16, 524.
- 56 - ZAMYATINA et KORSHAK, Bull. Acad. Sci. U.R.S.S., 1945, p. 480.
- 57 - WALTZ et TAYLOR, Anal. Chem., 1947, 19, 448.
- 58 - TAYLOR, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 6355.
- 59 - MASSAMOTO, WATANABE, Chem. High Polymers., 1949, 6, 283.
- 60 - W. BROSER, Makromol. Chem., 1948, 2, 248.
- 61 - SADHAN BASU, J. Polymer. Sci., 1950, 5, 735.
- 62 - J. DESPAS, Thèse Paris 1955.
- 63 - M. LAVALOU, Thèse Paris 1958.
- 64 - M. QUINOT, Ann. Chim., 1960, p. 1105.
- 65 - J.P. PIED, Ann. Chim., 1960, p. 497.
- 66 - A.V. VOLOKINA, G.I. KADRYAVTSEV, S.M. SKUROTOV,
A.K. BONETSKAIA, J. Polymer. Sci., 1961, p. 289.
- 67 - H.J. BORCHARD, F. DANIELS, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 41.
- 68 - P. BAUMGARTNER, P. DUHAUT, Bull. Soc. chim., 1960, p. 1187.
- 69 - P. AELION, Thèse Paris 1948.
- 70 - E. FELTENSTEIN, Thèse Paris 1957.
- 71 - H.S. KNIGHT, F.T. WEISS, Anal. Chem., 1962, 34, 749.
- 72 - J.C. JUNGERS et All., I.F.P. Cinétique Chimique Appliquée,
Paris 1958, p. 666.
- 73 - " " Id " " Ibid., " " p. 787.

TABLE des MATIERES.

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>PREMIERE PARTIE.</u>	
"Préparation d'acides aminés aliphatiques ou cyclaniques".	3
<u>CHAPITRE I</u> - Préparation de β -dicétones cycliques.	5
- Bibliographie	6
- Partie théorique	6
- Partie expérimentale.	10
<u>CHAPITRE II</u> - Scission alcaline des β -dicétones cyclaniques et passage aux amino-acides.	10
- Partie Théorique et Bibliographie	21
- Partie expérimentale.	26
<u>DEUXIEME PARTIE.</u>	
"Etude cinétique de la réaction de polycondensation".	35
<u>CHAPITRE I</u> - Généralités sur les réactions de polycondensation	39
<u>CHAPITRE II</u> - Etude cinétique de la polycondensation.	51
A - Bibliographie	51
B - Principe de la méthode utilisée	53
C - Description de l'appareillage utilisé	53
D - Fonctionnement, réglage et mise au point de l'appareil	63
E - Etude cinétique de quelques polycondensations , Résultats obtenus.	66
<u>TRCISIEME PARTIE</u>	
" Quelques propriétés du poly(amino-7 octanoïque)	123
CONCLUSIONS GENERALES	131
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	133

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté :

"RESINES ECHANGEUSES D'IONS OPTIQUEMENT ACTIVES".

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE

J. DREUX

G. DESCOTES

A. GUYOT

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 26 Février 1964

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

